Ein Beitrag zur reflexionsspektroskopischen Untersuchung adsorbierter Moleküle : Adsorption aus Lösung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Volker Schlichenmaier

aus Friedrichshafen

1965

8100 1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0083

Ein Beitrag zur reflexionsspektroskopischen Untersuchung adsorbierter Moleküle : Adsorption aus Lösung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Volker Schlichenmaier

aus Friedrichshafen

1965

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 12. 1964

Dekan: Prof. Dr. P. ROQUETTE

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. KORTÜM
2. Berichterstatter: Dozent Dr. H. MAUSER

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen ausgeführt. Seinem Leiter, meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. K o r t ü m

möchte ich für seine Unterstützung und das stete Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, an dieser Stelle herzlich danken.

Inhaltsübersicht

Seite

1. Einleitung und Problemstellung 5

2. Planung und Beschreibung der Apparatur 7
   2.1. Planung der Apparatur 7
   2.2. Beschreibung der Apparatur 7
   2.3. Hochvakuum-Pumpstand 9

3. Experimentelles 10
   3.1. Vorbemerkung 10
   3.2. Vorversuche 10
   3.3. Einfache Adsorptionsküvette 11
   3.4. Herstellung der Meßproben 12
   3.5. Messung der Spektren 15
   3.6. Auswertung der Messungen 18
   3.7. Streuverhältnisse bei Messungen mit und ohne einbettendes Lösungsmittel . . . 20
   3.8. Vorbehandlung und Reinigung der verwendeten Substanzen 22

4. Einige theoretische Verfahren zur Berechnung von Elektronenspektren und ihre Bedeutung für den Vergleich der Spektren von Molekül und Molekülion bei Aromaten 26
   4.1. Einleitung 26
   4.2. Einfache und erweiterte Hückel-Theorie. . 27
   4.3. Self-Consistent-Field-Methode 31
   4.4. Pariser-Parr-Methode. 34
   4.5. Qualitativer Vergleich der Spektren von Molekül und Molekülion bei Aromaten . . . 37

5. Besprechung einzelner Spektren 41
6. Eigenschaften des SiO_2-Al_2O_3-Katalysators . . 59
7. Zusammenfassung 68

Literaturverzeichnis 70

1. Einleitung und Problemstellung

Die Reflexionsspektroskopie hat, wie eine Reihe von Arbeiten zeigt[1-5], im wesentlichen zwei Anwendungsgebiete: einerseits die Messung der Spektren von Stoffen, die entweder unlöslich sind oder deren Eigenschaften durch den Lösungsvorgang verändert werden (Einstellung von Solvatationsgleichgewichten bei Komplexen), andererseits die Messung der Reflexionsspektren adsorbierter Moleküle, die sowohl von praktischem (heterogene Katalyse) wie von theoretischem Interesse sind.

Als Phänomen ist beispielsweise die Farbänderung durch Adsorption schon lange bekannt - es sei hier nur an die Verwendung von Adsorptionsindikatoren (Eosin) in der Maßanalyse erinnert - , der Messung zugänglich wird es erst durch Anwendung der Reflexionsspektroskopie.

Ein anderes Beispiel ist die Chemisorption von Malachitgrün-o-carbonsäure-Lacton an NaCl, die von G. Kortüm und J. Vogel[1], später von G. Kortüm und D. Oelkrug[3], reflexionsspektroskopisch bearbeitet wurde.

Die in diesen Arbeiten benutzte Methode des Adsorbierens aus dem festen Zustand durch Vermahlen ist nur verwendbar, solange man es mit relativ stabilen Molekülen und mäßig aktiven Adsorbentien zu tun hat.

Will man unter anspruchsvolleren Bedingungen, zum Beispiel an im Hochvakuum entgaste und ausgeheizte Oberflächen adsorbieren, so ist die Methode des Vermahlens experimentell ungeeignet. In Frage kommt dann die Adsorption aus der Gasphase oder aus Lösung.

Die Adsorption aus der Gasphase ist experimentell verhältnismäßig einfach, hat jedoch neben der langen Einstelldauer den Nachteil, daß man bei Stoffen mit kleinem Dampfdruck bei erhöhter Temperatur adsorbieren muß, was möglicherweise zu Folgereaktionen an der Oberfläche Anlaß gibt.

Die vielseitigste, aber experimentell schwierigste Methode ist die der Adsorption aus Lösung. Sie gestattet es, praktisch beliebige Substanzen in dosierbarer Weise zu adsorbieren, ohne daß durch den Mahlvorgang die Korngrößenverteilung oder das zu adsorbierende Molekül verändert wird.
Gelingt es also, eine für diese Methode brauchbare Apparatur zu entwickeln, so kann der Anwendungsbereich der Reflexionsspektroskopie bei der Messung von Spektren adsorbierter bzw. chemisorbierter Moleküle erheblich erweitert werden.
Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, eine hierfür geeignete Apparatur zu entwickeln und sie an speziellen Beispielen zu erproben.

2. Planung und Beschreibung der Apparatur

2.1. Planung der Apparatur

Bei der Planung der Apparatur mußten die folgenden Forderungen gestellt werden:

1. Die Apparatur sollte nach einer Messung möglichst rasch wieder betriebsbereit sein.
2. Die gewählten Adsorbentien sollten ausgeheizt und bei einem Druck von $< 10^{-5}$ Torr entgast werden können.
3. Das jeweilige Lösungsmittel sollte durch wiederholtes Ausfrieren und Auftauen ebenfalls im Hochvakuum entgast werden.
4. Die Lösung sollte erst in der geschlossenen Apparatur hergestellt und ohne Berührung mit Vakuumfett mit den ausgeheizten Adsorbentien vereinigt werden können.
5. Das Spektrum des adsorbierten Stoffes sollte direkt in der geschlossenen Apparatur gemessen werden.

2.2. Beschreibung der Apparatur

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der nach den eben skizzierten Gesichtspunkten gebauten Apparatur. Das Lösungsmittelvorratsgefäß L ist auf der einen Seite über den Vakuumhahn H_1 und eine Kühlfalle K_1 mit der Hochvakuumleitung, auf der anderen Seite über H_2 mit einer gleichzeitig als Mischgefäß dienenden Kühlfalle K_2 verbunden. An diese schließt sich direkt das eigentliche Adsorptionsgefäß A an, das seinerseits wieder über H_3 und einer weiteren Kühlfalle K_3 an die Hochvakuumleitung angeschlossen ist.

Das Adsorptionsgefäß (Abb. 1, Abb. 2) hat einen unter 45° angebrachten Stutzen mit einer Schliffhülse NS 29, an die das Pulverausheizgefäß angeschlossen werden kann.
Bei Drehung um die 45°- Achse fällt das Pulver in das Adsorptionsgefäß und kann dort mit der Lösung vereinigt werden:
Bei Drehung der Apparatur um 90° fließt die in der mittleren Kühlfalle hergestellte Lösung in das Adsorptionsgefäß, welches so geformt ist, daß etwa 30 ml eingebracht werden können. Der Boden des Adsorptionsgefäßes besteht aus einer 2 mm starken Quarzscheibe, die mit Araldit auf einen Planschliff aufgekittet ist. Nach der Adsorption, bei der mit einem Teflon-ummantelten Magnetrührer durchmischt werden kann, wird direkt auf diese Quarzplatte sedimentiert und mit einem für diesen Zweck angepaßten Reflexionsansatz von unten gemessen.
Die beiden HV-Anschlüsse werden über Tombak-Federungskörper (NW 20) spannungsfrei über ein T - Stück an einen Drehflansch eigener Konstruktion angeschlossen. Dabei ist es wichtig, die Federungskörper abzustützen, da sonst durch die beim Evakuieren entstehende Belastung die Glasapparatur leicht zu Bruch geht.
Apparatur und ein Teil des Drehflansches sind spannungsfrei so auf Holz montiert, daß sie um den anderen Teil des Drehflansches gedreht werden können. Über einen Kleinflansch NW 3 wird die ganze Apparatur an den Hochvakuumpumpstand angeschlossen.

Herrn Dipl. Phys. Dr. H. Delfs sei an dieser Stelle für zahlreiche Anregungen herzlich gedankt.

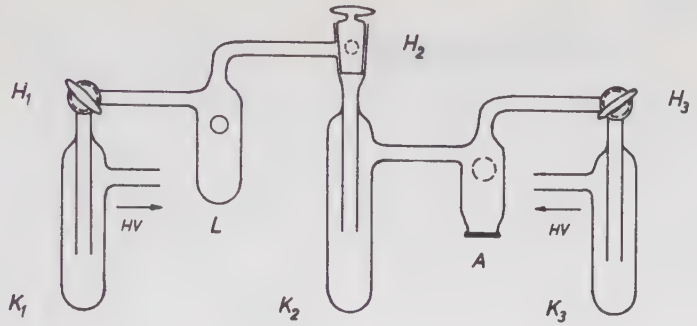


Abb. 1
HV – Adsorptionsapparatur

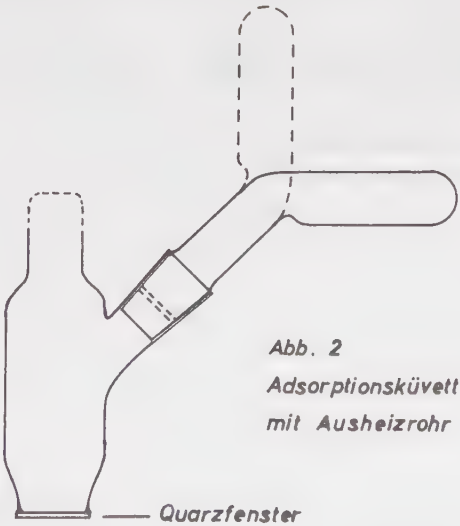


Abb. 2
Adsorptionsküvette (A), seitlich, mit Ausheizrohr

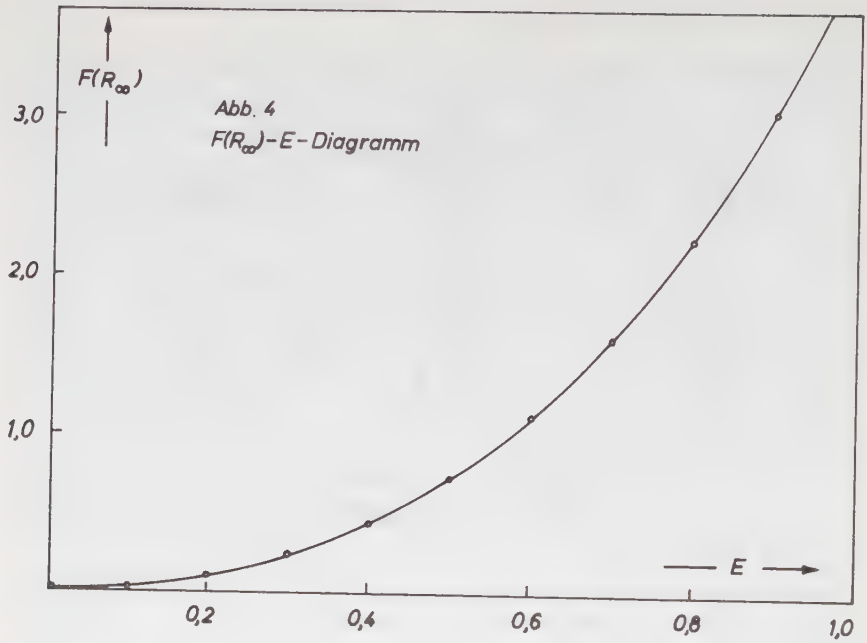


Abb. 4
$F(R_\infty)$-E-Diagramm

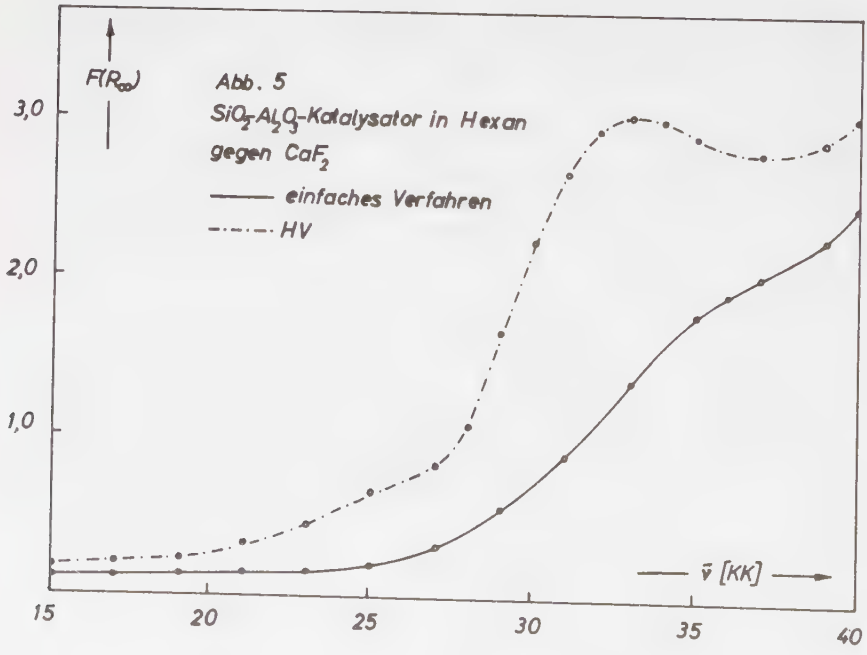


Abb. 5
SiO_2-Al_2O_3-Katalysator in Hexan gegen CaF_2

2.3. Hochvakuum-Pumpstand

Der Hochvakuum-Pumpstand besteht aus einer Leybold Öl-Diffusionspumpe DO - 121 (Saugleistung 120 l/sec bei 10^{-5} Torr) und einer zweistufigen rotierenden Pumpe Leybold D 6. Hochvakuumseitig ist die Diffusionspumpe mit einem angepaßten Heraeus-HV-Ventil, vorvakuumseitig mit einem Leybold-Eckventil NW 20 verschließbar.
Die Heizung der Öl-Diffusionspumpe ist über einen Wasserschutzschalter und bedarfsweise gegen Vorvakua $>10^{-1}$ Torr abgesichert (LKB - Relais). Als Vorvakuumanzeige dienen zwei LKB - Röhren (Wärmeleitungsröhren nach Pirani) mit LKB - Autovac - Netzgerät, von denen die eine direkt am Saugstutzen der rotierenden Pumpe, die andere vor dem HV-Ventil angebracht ist.
Zur HV-Messung wurde eine Leybold - Penningröhre mit Meßbereich 10^{-4} - 10^{-6} Torr ebenfalls vor dem HV-Ventil angebracht.
Messungen gegen eine am Ort des Ausheizgefäßes angebrachte Vakuummeßröhre gleicher Bauart zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit keinen nennenswerten Druckabfall. Die Dichtigkeit des Pumpstandes wurde in verschiedenen Anordnungen durch Zulaufsmessungen geprüft, welche so lange fortgesetzt wurden, bis der ganze betriebsbereite Pumpstand einen Zulauf von $4 \cdot 10^{-6}$ Torr· l/sec erreicht hatte. Nach Anschluß der Adsorptionsapparatur wurde nach mehrtägigem Evakuieren und Zulaufmessen ebenfalls der Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ Torr·l/sec erreicht, was bedeutet, daß die Glasapparatur vollkommen dicht ist.
Während des Betriebs wurden in der Regel bei Vorvakua von 5 - $10 \cdot 10^{-3}$ Torr Vakua von einigen 10^{-6} Torr erreicht (Anzeige des Penning-Netzgerätes 5 Skt., was nach der Eichkurve $2 \cdot 10^{-6}$ Torr entspricht).

3. Experimentelles

3.1. Vorbemerkung

Die Anregung zur Erweiterung der reflexionsspektroskopischen Möglichkeiten in dieser Richtung gab ein Versuch von Roberts, Barter und Stone[6], bei dem ebenfalls unter Hochvakuumbedingungen, aber mit Hilfe einer "break-seal-Technik", Anthracen aus einer Heptanlösung an einen Crack-Katalysator der American Cyanamid Company adsorbiert worden war. Es entstand dabei ein oxydationsempfindliches "grünes Anthracen", dessen Spektrum offensichtlich nicht hatte ermittelt werden können.
Es gelang uns, durch das freundliche Entgegenkommen der Fa. Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V., einen in Lizenz der American Cyanamid hergestellten Crack-Katalysator sehr ähnlicher Zusammensetzung zu bekommen.
Damit waren nach Fertigstellung der Apparatur die wichtigsten Voraussetzungen für die Messung der Spektren geschaffen.

3.2. Vorversuche

Daneben war es zunächst wünschenswert, die unter Änderung des Spektrums chemisorbierbaren Substanzen oder Substanzklassen auf möglichst einfache Weise zu ermitteln.
Dies gelang, indem man eine Probe des bei 600°C aktivierten Katalysators noch heiß in Hexan eintrug und eine verdünnte Hexanlösung der zu prüfenden Verbindung zugab. Trat dabei eine gegenüber der meist farblosen bis schwach gelblichen Lösungsfarbe deutlich veränderte Adsorptionsfarbe auf, so war ein neues Spektrum zu erwarten.
Eine derartige "Farbreaktion" zeigten eine Reihe von kondensierten Aromaten (Anthracen, Diphenylanthracen, Pyren, Perylen) sowie einige phenylsubstituierte Äthylene (Tetraphenyläthylen, Stilben, 1,1-Dianisyläthylen), deren Spektren im adsorbierten Zustand gemessen werden konnten.

Die ersten Versuche mit Perylen, Anthracen, Diphenylanthracen brachten außer praktischer Erfahrung mit der Apparatur zwei Erkenntnisse:

1. Die Meßeffekte sind, wenn man nach der Adsorption das Lösungsmittel wieder abzieht, wegen des hohen Streukoeffizienten des Katalysators ziemlich klein (E : 0 - o,2 ≙ F(R) 0 - 0,1).
   Es ist daher (auch für das experimentelle Verfahren) vorteilhaft, das Lösungsmittel als Einbettungsmedium in der Küvette zu belassen, da hierbei der relative Brechungsindex und damit auch der Streukoeffizient kleiner werden.
2. Die rein qualitativen Vorversuche geben keinen Hinweis auf die zu wählenden Konzentrationsverhältnisse beim Experimentieren in der HV-Adsorptionsapparatur. Da es ziemlich aufwendig ist, die zur Messung geeignete Konzentration dort selbst auszuprobieren, wurde eine vereinfachte Adsorptions-Reflexionsküvette gebaut, die - wie sich später herausstellte - nicht nur orientierende, sondern in geeigneten Fällen auch durchaus reproduzierbare und auswertbare Messungen erlaubte.

3.3. Einfache Adsorptionsküvette

Abb. 3

Abb. 3 zeigt die Küvette im Schnitt. Sie besteht aus einem ca. 10 cm langen geraden zylindrischen Glasrohr von etwa 24 mm innerem Durchmesser, das am unteren Ende zu einem Planschliffring (Ø 35 mm außen, 25 mm innen) gearbeitet ist, auf den mit Araldit ein Quarzplättchen (Ø 35 mm, 2 mm dick) aufgekittet ist. Die Küvette ist mit Schliff und Stopfen NS 29 verschließbar.

3.4. Herstellung der Meßproben

Im folgenden sei die Technik der Probenherstellung für beide Verfahren eingehender beschrieben.
Die durch Adsorption in der HV-Apparatur gewonnenen Spektren sind durch die Indizierung "HV" gekennzeichnet. Soweit Katalysator und Chemikalien erwähnt sind. sei, was Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung betrifft, auf später verwiesen.

3.4.1. Probenherstellung in der einfachen Adsorptionsküvette

Küvette, Stopfen, Magnetrührer (teflonummantelt) werden zunächst mechanisch gereinigt, dann mit dest. Wasser und Äthanol ausgespült und bei 80 - 100°C im Trockenschrank getrocknet. In die noch warme Küvette werden 20 ml Hexan einpipettiert und unter Magnetrührung 3 g des frisch aus dem Ofen (600°C) entnommenen Katalysators langsam durch einen Pulvertrichter zugegeben. Man durchmischt einige Minuten, entfernt dann den Magnetrührer während des Rührens mittels eines Magneten und läßt den Katalysator auf die Quarzplatte sedimentieren. Dessen Menge ist dabei so gewählt, daß eine etwa 10 mm dicke, also für Reflexionsmessungen praktisch unendliche Schicht entsteht.
Nun wird das "Leer-Spektrum" gemessen, dann aus der vorbereiteten Hexan-Stammlösung des zu untersuchenden Stoffes die gewählte Menge langsam unter Rühren hinzupipettiert und nach etwa 5 Minuten dauernder Durchmischung das Spektrum des adsorbierten Stoffes (natürlich mit dem vorher bestimmten Untergrund) aufgenommen.
Theoretisch könnte man erwarten, daß das Leer-Spektrum immer gleich bleibt, daß also eine einmalige Bestimmung genügte. In der Praxis hat sich jedoch bei zahlreichen Messungen gezeigt, daß es um ein mittleres Spektrum (Abb. 5) schwankt (± 5 % in E), was mit ziemlicher Sicherheit darauf zurückzuführen ist, daß die Bedingungen bei der Zugabe des

Katalysators (Temperatur des Katalysators, Zugabegeschwindigkeit) nur begrenzt reproduzierbar sind. Es entstehen dementsprechend unterschiedliche Mengen von Crack-Produkten, die, ihrerseits vom Katalysator adsorbiert, diese relativ geringen Abweichungen im Reflexionsvermögen bedingen.
Es ist deshalb zweckmäßig, diesen individuellen Fehler durch Messung des jeweils vorliegenden Leer-Spektrums auszuschließen.

3.4.2. Probenherstellung in der HV-Adsorptionsapparatur

Die Glasteile der Apparatur wurden vor und nach dem Zusammenblasen gründlich mit 130° C heißer Chromschwefelsäure gereinigt. Nach der Montage und dem Aufkitten des Quarzplättchens wurde wegen der Metallteile nur noch mechanisch und mit Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Äthanol) gereinigt. Die HV-Hähne und Schliffstopfen wurden für jeden Versuch neu mit Leybold HV-Fett R gefettet, wobei Hülse und Küken mit einem Fön leicht erwärmt wurden. Um zu verhindern, daß der ausgeheizte Katalysator mit dem Vakuumfett in Berührung kam, war der Kernschliff des Ausheizgefäßes mit einer Ringnut (Abb. 2) versehen.
Zur Probe auf Dichtigkeit und zur Entfernung von Feuchtigkeit und Lösungsmittelresten wurde auf einen Druck $< 10^{-5}$ Torr solange evakuiert, bis der Zulauf einige 10^{-6} Torr·l/sec. betrug, was in der Regel etwa 48 Std. dauerte.
Die Apparatur war dann zur Bereitung der Meßprobe bereit. Der bei 600° C eine Stunde lang aktivierte Katalysator (3 g) wird direkt aus dem Ofen in das 100 - 120° C heiße Ausheizgefäß eingebracht undan die inzwischen belüftete, mit der zu adsorbierenden Substanz (Platinschälchen in K_2) und Magnetrührern (in K_2 und A) versehene Apparatur angeschlossen, wo sofort, zunächst mit der Vorpumpe, dann mit der Diffusionspumpe entgast wird.

Nach 30 Minuten ist ein Vakuum von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Torr (40 Skt. auf Penning-Netzgerät) erreicht, so daß bei dem nun beginnenden Ausheizen die abgepumpte Gasmenge qualitativ an der Penninganzeige verfolgt werden kann. Beheizt wird mit einem elektrischen Röhrenofen, der mittels eines Drehtransformators geregelt werden kann. Während der Aufheizperiode, in der die Temperatur beispielsweise kontinuierlich von 20 - 400° C variiert, zeigt sich, daß das Maximum der Gasabgabe bereits bei 280 - 300° C liegt: bei steigender Temperatur nimmt nämlich der Druck langsam wieder ab.
Die zunächst willkürlich gewählten Ausheizbedingungen (HV, 450° C, 12 - 15 Std.) mußten also dieser Beobachtung angepaßt werden. Nach dem Aufheizen auf 400° C, was etwa 40 Minuten dauert, wird 30 min bei dieser Temperatur belassen, dann langsam abgekühlt und bei Zimmertemperatur weitere 15 Std. im HV entgast. Das Endvakuum betrug dann in der Regel $2 - 4 \cdot 10^{-6}$ Torr.
Die HV-Hähne H_1, H_2, H_3 werden nun vorsichtig geschlossen (erwärmen mit Fön!), das Lösungsmittelvorratsgefäß durch den Einfüllstutzen belüftet und 20 ml Hexan einpipettiert. Die Kühlfalle K_1 hinter H_1 wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und H_1 bei geschlossenem HV- und Vorvakuum-Ventil zur Entfernung der überstehenden H_2O-haltigen Luft kurz und vorsichtig geöffnet. Dann wird - in dreimaliger Wiederholung - das Hexan mit flüssigem N_2 ausgefroren, auf HV abgepumpt, bei geschlossenem H_1 aufgetaut und wieder ausgefroren.
Nach dem letzten Abpumpen wird , wie auf der Katalysatorseite, ein Vakuum von $2 - 4 \cdot 10^{-6}$ Torr erreicht.
Anschließend wird K_2 mit flüssigem N_2 gekühlt und das Hexan bei geöffnetem H_2 bei einer Temperatur von -30 bis -35° C (Alkohol-Kältebad) überdestilliert, wozu etwa 20 bis 30 min benötigt werden.
Man taut nun unter Rühren auf und läßt die sich bildende Lösung auf 10 - 15° C kommen, dann wird sie durch vorsichtiges Drehen der Apparatur um 90° langsam in das Adsorptionsgefäß

übergeführt und der ausgeheizte, entgaste Katalysator ebenfalls durch Drehen des Ausheizgefäßes unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Nach einigen Minuten wird der laufende Rührer mit Hilfe eines Magneten entfernt und der Katalysator, der - wie aus Versuchen mit der einfachen Methode hervorgeht - die gelöste Substanz quantitativ adsorbiert hat, auf die Quarzplatte sedimentiert. Zur Messung des Spektrums wird die ganze Adsorptionsapparatur vom Pumpstand abgenommen und an einem geeignet angebrachten Blindflansch befestigt. Die Drehbarkeit der Apparatur erlaubt es jetzt, die zu messende Probe gegen den Standard auszutauschen.
Für Stoffe, die bei 10^{-5} Torr schon eine merkliche Verdampfungsgeschwindigkeit haben und die deshalb während des Ausheizens nicht in der mittleren Kühlfalle aufbewahrt werden können (zB. Naphthalin, Benzol),wird das Verfahren folgendermaßen modifiziert:
Die Stoffe werden vor (Naphthalin) oder gleichzeitig mit (Benzol) dem Lösungsmittel in das Lösungsmittelgefäß eingebracht und entsprechend vor oder mit ihm überdestilliert.

3.5. Messung der Spektren

Nach beiden eben beschriebenen Methoden bekommt man Meßproben, die aus einer sedimentierten Schicht mit überstehendem Lösungsmittel bestehen. Damit man sie unverändert messen kann, müssen sie möglichst senkrecht gelagert werden, was bedeutet, daß die Meßstrahlung von unten kommen muß. Außerdem wäre, vor allem für die HV-Apparatur, eine registrierende Messung ohne Probenwechsel wünschenswert.

Zur Verfügung standen ein DK - 2 - Gerät der Fa. Beckman mit Reflexionsansatz und ein Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss mit Reflexionsansatz RA 2.

Das registrierende DK - 2 - Gerät arbeitet nach der Flimmermethode mit senkrecht einfallendem Licht und Abnahme des diffus reflektierten Lichts über eine Ulbricht-Kugel. Bei horizontaler optischer Achse liegen also die Probenöffnungen so, daß ihre Flächennormale ebenfalls horizontal verläuft.
Wollte man also dieses Gerät der Forderung nach senkrechter Probenlage anpassen, so blieb bei der gegebenen Konstruktion nur noch die Drehung des ganzen Geräts um 90°, was wiederum aus mechanischen Gründen (Veränderung der Prismenlage, instabiler Federschlitten) nicht möglich gewesen wäre.

Relativ einfach dagegen war dieses Problem bei dem Reflexionsansatz der Fa. Zeiss zu lösen:
Normalerweise wird hier die Probe unter 45° beleuchtet und das diffus reflektierte Licht senkrecht mit einer Linse auf den Multiplier abgebildet. Dreht man diese Konstruktion um 180° um die optische Achse, dann ist die gewünschte Anordnung erreicht.
Die dreifache Probenhalterung ist bis auf eine für den Vergleichsstandard entfernt, damit die wesentlich umpfangreicheren "Adsorptionsküvetten" direkt an die Probenöffnung gebracht werden können.
Bei der einfachen Adsorptionsküvette wurde ein gerades Messingrohr (Ø 38 mm innen) in eine auf dem beweglichen Teil des Probenwechslers vorhandene Ringnut eingelassen und die Küvette durch eine Moltopreneinlage geeigneter Dicke zentriert. Nun konnte, genau wie bei normalen Reflexionsmessungen, durch einfaches Probenwechseln gemessen werden.
Bei der HV-Adsorptionsapparatur war das Verfahren etwas umständlicher. Das Küvettenfenster wurde zunächst mit Hilfe eines beweglich angebrachten Blindflansches sauber auf die Probenöffnung justiert. Dann wurde die Apparatur so weit nach oben gedreht (Drehflansch), daß der Vergleichsstandard (CaF_2) auf die Probenöffnung gebracht werden konnte.

War auf 100 % eingestellt, wurde die Probe zurückgedreht und gemessen.
Auf diese Weise dauerten die Messungen, je nachdem, ob es sich um ein einfaches oder differenziertes Spektrum handelte, ein bis zwei Stunden (Messbereich 12500 - 45000 cm^{-1}).
Es ist also für Reihenuntersuchungen dieser Art, vor allem für kinetische Messungen, die Konstruktion einer registrierenden Meßeinrichtung unbedingt zu empfehlen.

Die Spektren wurden mit einem zu dem umgebauten Reflexionsansatz RA 2 gehörigen Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Quarzmonochromator M4Q II in einem Bereich von 12 500 bis 45 000 cm^{-1} gemessen.
Da der Reflexionsansatz RA 2 nur mit einem Photomultiplier (RCA IP 28) und nicht mit einer PbS - Zelle ausgerüstet ist, konnte - infolge des starken Abfalls der Photomultiplier - Empfindlichkeit bei Wellenlängen über 600 nm - nicht bis ins NIR gemessen werden, obwohl dies bei einigen Spektren wünschenswert gewesen wäre.
Zur Erzielung ausreichend kleiner spektraler Bandbreiten mußte im Bereich 12 500 - 14 000 cm^{-1} mit erhöhter Saugspannung am Multiplier (Stufe II) gearbeitet werden.
Sonst konnten bei maximaler Verstärkung I/10/10 über den ganzen Spektralbereich Bandbreiten von 20 - 100 cm^{-1} erreicht werden, die auch zur Messung der oft sehr schmalen Banden ausreichten.

3.6. Auswertung der Messungen

Ziel aller spektroskopischen Messungen ist es, den Absorptionskoeffizienten k oder eine ihm proportionale Größe in Abhängigkeit von der Wellenzahl (in einem definierten Bereich) zu bestimmen.
In der Reflexionsspektroskopie benutzt man dazu eine Beziehung von Kubelka und Munk[7]

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \qquad F(R) = \frac{k}{s}$$

die für das Modell einer diffus streuenden und gleichzeitig absorbierenden Schicht abgeleitet ist und für die gegebenen experimentellen Bedingungen mit guter Näherung angewendet werden kann[8]. Dabei ist R_∞ das absolute Reflexionsvermögen bei unendlicher Schichtdicke, k der Absorptions -, s der Streukoeffizient. Man kann also k als Funktion der Wellenzahl ermitteln, wenn man einerseits R_∞ , andererseits s in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}$ bestimmt. Dies ist in einigen Fällen bestätigt worden.[8]
Meistens umgeht man jedoch die Bestimmung von s, indem man die zu messende Probe mit einem Standard gleicher Beschaffenheit (Ausheizbedingungen, Korngrößenverteilung usw.), jedoch ohne Zusatz der zu adsorbierenden Substanz, vergleicht und voraussetzt, daß die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenzahl (länge) unverändert bleibt. Streng genommen müßte das so erhaltene $R_{\infty rel} = \frac{R_{\infty Probe}}{R_{\infty Stand.}}$ noch auf $R_{\infty abs}$ umgerechnet werden, indem man auf ein einmal bestimmtes absolutes Reflexionsvermögen (etwa das von MgO) bezieht. Man kann jedoch bei gut reflektierenden Standards , vor allem wenn es sich um die qualitative Darstellung von Spektren handelt, auf diese Korrektur verzichten.
Im vorliegenden Fall wurde aus experimentellen Gründen nicht direkt mit einer "leeren Probe" unter den gleichen Bedingungen verglichen, sondern Meßprobe und "leere Probe" einzeln gegen einen unverändert bleibenden Standard (CaF_2) gemessen.

Man erhält auf diese Weise für jeden $\tilde{\nu}$-Wert ein Paar von $R_{\infty relativ}$-Werten, die in erster Näherung gleich $R_{\infty abs}$ gesetzt werden.
Dann gilt für das gesuchte k der adsorbierten Substanz

$$\frac{k_{ads}}{s} = \frac{k_{Meßprobe} - k_{Leerprobe}}{s} = \Delta F(R)$$

Man hat also in $\Delta F(R)$ eine dem Absorptionskoeffizienten k der adsorbierten Substanz proportionale Größe, die - gegen $\tilde{\nu}$ aufgetragen - selbst bei relativ stark absorbierendem Standard gut differenzierte Spektren ergibt.
Alle in dieser Arbeit vorkommenden Reflexionsspektren sind nach diesem Verfahren ausgewertet und dargestellt.
Mißt man dagegen direkt gegen einen absorbierenden Standard, so fällt dessen Absorption keineswegs heraus, da hier, im Gegensatz zur Durchsichtsmessung, kein logarithmischer Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen und Absorptionskoeffizient besteht.
Vielmehr ist dann das korrekte Auswerteverfahren noch etwas umfangreicher. Gemessen wird:

$$\frac{R_{(Subst + Stand)\infty}}{R_{\infty Stand}} = R_{\infty rel} \quad \text{und} \quad \frac{R_{\infty Stand}}{R_{\infty MgO}} = R'_{\infty rel}$$

Beide $R_{\infty rel}$ - Werte werden nun über das absolute Reflexionsvermögen von MgO auf $R_{\infty abs}$- Werte umgerechnet und wie vorher die Differenz der zugehörigen F(R) - Werte gebildet.
Wendet man dieses Auswerteverfahren nicht an, dann werden die Spektren im Bereich der Absorption des Standards so sehr verfälscht (verflacht), daß unter Umständen Banden und Struktur vollkommen verschwinden.
Dies sei an folgendem Beispiel verdeutlicht:
Logarithmisch kann

$$\frac{R_{\infty Stand + Subst.}}{R_{\infty Stand}} = R_{rel}$$

als Differenz zweier, gegen einen (fiktiven) 100 % - reflektierenden Standard gemessenen Terme dargestellt werden:

$$\Delta E = E - E' = \log \frac{R_{\infty 100}}{R_{\infty \text{Subst+Stand}}} - \log \frac{R_{\infty 100}}{R_{\infty \text{Stand}}}$$

$$= \log \frac{R_{\infty \text{Stand}}}{R_{\infty \text{Subst+Stand}}}$$

Beträgt ΔE beispielsweise 0,1 , so entspricht dies einem F(R) - Wert von 0,027 .
Berücksichtigt man jedoch die Eigenabsorption des Standards, die E = 0,5 betragen möge, dann hat das zugehörige $\Delta F(R)$ einen Wert von 0,377 .
Wie man aus Abb. 4 ersieht, wird $\Delta F(R)$ wegen der zunehmenden Steilheit der F(R) - E - Kurve bei gleichem ΔE umso größer, je höher die Eigenabsorption des Standards wird.

3.7. Streuverhältnisse bei Messungen mit und ohne einbettendes Lösungsmittel

Wie schon bei der Beschreibung der experimentellen Technik erwähnt wurde, hat es sich in der Praxis bewährt, das Lösungsmittel (Hexan) während der Messung als Einbettungsmedium in der Küvette zu belassen: die Meßeffekte und damit die Empfindlichkeit der Methode werden - wie man schon visuell bemerkt - erheblich größer.
Experimentell wurde am Beispiel des adsorbierten Perylens im Maximum der Bande bei 18 400 cm^{-1} ein F(R)- Verhältnis von 30 : 1 festgestellt, wenn man mit bzw. ohne Lösungsmittel mißt. Da sich durch das Hinzufügen oder Abpumpen von Hexan außer den Streuverhältnissen nichts ändert, muß dieser Unterschied auf eine Abnahme des Streukoeffizienten zurückzuführen sein.

Leider läßt sich wegen des rein phänomenologischen Charakters der Kubelka - Munk - Theorie nichts über den Verlauf des Streukoeffizienten in Abhängigkeit von Korngröße und relativem Brechungsindex aussagen. Man muß hierzu die Theorie der Einfachstreuung heranziehen, die ihrerseits wieder die Verhältnisse in einer vielfachstreuenden Schicht nur näherungsweise zu beschreiben vermag. Immerhin gestattet diese Betrachtungsweise, wie wir sehen werden, eine qualitativ richtige Beschreibung. (Vgl. zum folgenden: van de Hulst, "Light scattering by small particles"[9])
Zunächst einige Definitionen:
Q , das Verhältnis zwischen streuendem und geometrischem Querschnitt (sog. "efficiency factor") ist eine je nach Art des Streuproblems verschieden komplizierte Funktion von

$$x = \frac{2\pi r n_o}{\lambda} \qquad \text{und} \qquad m = \frac{n}{n_o} \quad ,$$

also dem relativen Brechungsindex von streuendem und umgebendem Medium

$$Q = F(x,m)$$

Ändert man x und m , was in unserem Beispiel beides der Fall ist, so ist eine Änderung von Q und damit wohl auch eine gleichlaufende des Kubelka - Munk - Streukoeffizienten zu erwarten. Mit

$r = 0{,}2\,\mu$ (Teilchenradius des Katalysators)
$n = 1{,}515$ (Brechungsindex des Katalysators)
$n_o = 1{,}375$ (Brechungsindex von Hexan)
$\lambda = 0{,}545\,\mu$ (Wellenlänge im Maximum der Absorption)

ergeben sich folgende Wertepaare:

$x_s = 2{,}3$ $\qquad$ $x_H = 3{,}2$
$m_s = 1{,}515$ $\qquad$ $m_H = 1{,}10$

(Index s : Standard ohne Hexan - Index H : Standard mit Hexan)

Daraus ergibt sich ein Verhältnis der Q-Werte Q_s/Q_H von etwa 3 : 1 . Der Gesamtstreuquerschnitt nimmt also bei Zugabe von Hexan ab, allerdings nicht in der gleichen Größenordnung wie es das F(R) - Verhältnis zunächst erwarten ließe.
Man kann dies jedoch verstehen, wenn man überlegt, daß für den Kubelka - Munk - Streukoeffizienten nicht nur der Gesamtstreuquerschnitt, sondern im wesentlichen die Winkelverteilung der Streuung ausschlaggebend ist: die Kubelka - Munk - Theorie berücksichtigt nämlich nur die in den rückwärtigen Halbraum (90° - 180°) gerichteten Streuvorgänge. Tatsächlich zeigt sich, daß mit abnehmendem m (m_s = 1,515 ⟶ m_H = 1,10) und zunehmendem x (x_s = 2,3 ⟶ x_H = 3,2) die "Vorwärtsstreuung" (0°- 90°) derart begünstigt wird, daß ein F(R)- Verhältnis in der gemessenen Größenordnung durchaus verständlich wird.

3.8. Vorbehandlung und Reinigung der verwendeten Substanzen

3.8.1. SiO_2- Al_2O_3 - Katalysator

Alle Adsorptionsversuche wurden mit einem SiO_2- Al_2O_3- Crack-Katalysator * folgender Zusammensetzung ausgeführt:

Al_2O_3	25,0 %	SO_4	0,8 %
Na_2O	0,01 %	SiO_2	Rest %
Fe	0,03 %		

Die BET - Oberfläche betrug nach der Aktivierung 520 m^2/g . Da das Material für reflexionsspektroskopische Zwecke zu grobkörnig war ($\bar{d} \approx 60\mu$), wurde es im Achatmahlbecher ohne weitere Vorbehandlung 20 Stunden bei 220 U/min gemahlen. Die Korngröße betrug danach etwa 0,4 μ (unter dem Lichtmikroskop geschätzt).
Vor jedem Versuch wurde die jeweils benötigte Menge eine Stunde bei 600° C im Ofen vorbehandelt. Der Katalysator war danach ziemlich rein weiß und hatte eine hohe Aktivität.

---

* Der Fa. Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V. sei an dieser Stelle für die freundl. Überlassung der Probe nochmals gedankt.

3.8.2. Hexan

Das zur Verfügung stehende techn. Hexan (Ruhrchemie Oberhausen) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von G. Hesse und H. Schildknecht gereinigt[10].
Zur Grobreinigung wurden Ansätze von 1200 ml Hexan mit jeweils 200 ml H_2SO_4 conc. reinst auf der Schüttelmaschine solange geschüttelt, bis die Schwefelsäure dabei nur noch eine schwach gelbe Färbung annahm (Dauer 6 - 8 Tage). Dann wurde mit verdünnter Sodalösung und dest. Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat längere Zeit getrocknet.
Zur Feinreinigung und Entfernung der letzten Spuren von Wasser wurde mehrmals über den ungemahlenen, aber bei 600° C eine Stunde lang aktivierten Crack-Katalysator chromatographiert. Dieser hatte im Vergleich zu verschiedenen anderen Adsorbentien (diverse Al_2O_3's , SiO_2) die besten Eigenschaften. Die Durchlässigkeit des Hexans bei 45 000 cm^{-1} gegen Luft gemessen, die sich als geeigneter Reinheitsmaßstab erwies, konnte von 25 auf 75 Prozent erhöht werden. Dies entspricht einer Durchlässigkeit des reinen Hexans von rund 90 Prozent.
Eine gaschromatographische Überprüfung ergab einen Isomeren-Anteil von 4 ‰, wovon 3 ‰ auf 3-Methylpentan entfallen. Wasser war entweder gar nicht oder in so geringen Spuren vorhanden, daß es nicht mehr nachgewiesen werden konnte (< 0,1 ‰). Hexan dieser Qualität wurde in allen beschriebenen Versuchen verwendet.

3.8.3. Adsorbierte Substanzen

Benzol
Verwendet wurde Benzol p. A. Merck 1783 und Benzol reinst Merck 1782, beide mit einem maximalen Thiophengehalt von 0,0005 %. Die beiden Qualitäten wurden gaschromatographisch überprüft und ohne weitere Reinigung zur Adsorption benutzt.

Naphthalin

Naphthalin, für anal. Zwecke best. Verbrennungswärme, Dr. Th. Schuchardt, München
Fp 80,0 - 80,5°C (Fp_{Lit} : 80,22°C)

Anthracen

Anthracen, rein, Rütgerswerke Castrop-Rauxel, wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Es zeigte danach eine blauviolette Fluoreszenz und hatte einen Schmelzpunkt von 217,4 - 217,9°C (Fp_{Lit} : 216,5°C und 217°C)

Diphenylanthracen

Die Substanz wurde nach den kombinierten Vorschriften von Haller und Guyot[11], Ingold und Marshall[12] aus Anthrachinon und Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Die zunächst entstehende Dioxy-Verbindung wurde nach einer Vorschrift von Kovaché mit Ameisensäure zum reinen Kohlenwasserstoff reduziert, der, aus Essigester umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 249 - 250° zeigte (Schmelzmikroskop). (Fp_{Lit} : 249 - 250°C)
Gelbe Prismen, die in Lösung (Hexan, Benzol) stark blau fluoreszieren.

Pyren

Reines, chromatographisch einheitliches Pyren, Fp 150,6 -150,8 (Fp_{Lit} : 150°C), war vorhanden.

Perylen

Chromatographisch gereinigt, hellgelb
Fp 279 - 280°C (Schmelzmikroskop)
(Fp_{Lit} : 273 - 274°C)

Stilben

trans-Stilben reinst, Dr. Th. Schuchardt, München, wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert.
Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 124,2 - 124,6°C
(Fp_{Lit} : 124°C)

1,1 - Dianisyläthylen *

Die Substanz wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert.
Farblose Blättchen Fp 142,2 - 142,7 °C
(Fp_{Lit} : 142 - 143°C)

Tetraphenyläthylen

Mehrfaches Umkristallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Äthanol ergibt eine chromatographisch einheitliche, farblose Substanz vom Schmelzpunkt 226,2-226,7°C
(Fp_{Lit} : von 222°C bis 227°C variierend)

Alle hier angegebenen Schmelzpunkte sind, sofern kein anderes Verfahren vermerkt ist, mit geeichten Anschütz-Thermometern im Silikonbad gemessen. Diese wurden sowohl nach Eichschein wie nach Länge des herausragenden Fadens korrigiert.

---

* Für die Überlassung der Substanz danken wir Herrn Dr. H. Suhr

4. Einige theoretische Verfahren zur Berechnung von Elektronenspektren und ihre Bedeutung für den Vergleich der Spektren von Molekül und Molekülion bei Aromaten

4.1. Einleitung

Mit den im vorhergehenden Teil beschriebenen Methoden wurden Reflexionsspektren gemessen, die - eigentlich entgegen den Erwartungen - so differenziert waren, daß ihre Auflösung (vor allem im Bereich der abnehmenden Empfindlichkeit des Multipliers) gelegentlich Schwierigkeiten machte.

Aufgrund dieses Befundes war die zuerst naheliegende theoretische Deutung, daß die Spektren von Charge - Transfer - Komplexen herrühren konnten, hinfällig.
Hinweise in anderer Richtung gaben ESR-Messungen an Aromaten, die ebenfalls an einen SiO_2-Al_2O_3-Mischkatalysator adsorbiert worden waren: sie zeigten einwandfrei, daß die Aromaten als Radikalionen an der Oberfläche vorlagen[14].
Spektroskopische Messungen an negativen und positiven Radikalionen in Lösung (THF) waren bereits in den Arbeiten von Hoijtink und Mitarbeitern durchgeführt worden[15)16)].
Ein Vergleich dieser Spektren mit den unseren zeigt in der Tat eine bis in Einzelheiten gehende Übereinstimmung, so daß allein schon aus dem spektroskopischen Befund zweifelsfrei hervorgeht, daß die gemessenen Reflexionsspektren Radikalionen auf der Oberfläche zuzuordnen sind. Ob es sich dabei um positive oder negative Radikalionen handelt, kann theoretisch zunächst weder nach den Spektren noch nach ESR - Messungen entschieden werden, da in beiden Fällen bei alternierenden Kohlenwasserstoffen (wie sie hier vorliegen) aufgrund der "pairing properties", die noch zu erläutern sein werden, die gleichen Ergebnisse zu erwarten sind.
Unabhängig davon ist es von Interesse, das Spektrum des Moleküls und das des jeweils zugehörigen Ions zu vergleichen.
Im folgendem sollen einige mögliche theoretische Verfahren skizziert und auf ihre Brauchbarkeit für das vorliegende Problem untersucht werden.

4.2. Einfache und erweiterte Hückel-Theorie

Es ist zwar bekannt, daß die einfache Hückel-Theorie Spektren nicht zu beschreiben vermag, da sie als Einelektronennäherung die Elektronenwechselwirkung nicht berücksichtigt. Dennoch soll sie hier kurz beschrieben werden, da einige ihrer wichtigsten Ergebnisse auch in strengeren Theorien erhalten bleiben, und weil sie außerdem in ihrer erweiterten Form (Dewar, Longuet-Higgins, Parr) qualitativ brauchbare Voraussagen über Elektronenspektren zu machen vermag.
Die Hückel-Molecular-Orbitals werden als Linearkombinationen der π-Atomeigenfunktionen (hier $2p_z$) dargestellt, und die Koeffizienten durch Energievariation und Normierung bestimmt. Die Lösung der Säkulardeterminante wird durch vereinfachende Annahmen über die Matrixelemente erleichtert:

$$\psi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \phi_\mu$$

und $$\left| H_{\mu\nu} - E S_{\mu\nu} \right| = 0 \quad ,$$

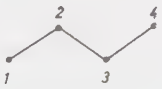
wobei $H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \hat{H} \phi_\nu \, d\tau$ und $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu \, d\tau$.

Mit $H_{\mu\mu} = \alpha$ (Coulomb-Integral)
$H_{\mu\nu} = \beta$ (Austauschintegral, wenn μ an ν gebunden ist, andernfalls wird $H_{\mu\nu} = 0$)

und $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$

vereinfacht sich die Säkulardeterminante zu folgender Form (Beispiel Butadien) :

	1	2	3	4
1	α-E	β	0	0
2	β	α-E	β	0
3	0	β	α-E	β
4	0	0	β	α-E



Division durch β und Substitution $\frac{\alpha - E}{\beta} = -x$ ergibt:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix}$$

Auflösen der Determinante führt in diesem Falle zu vier Energie-Eigenwerten, die ihrerseits vier Sätze von Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten $c_{i\mu}$ ergeben. Allgemein führt eine Linearkombination aus 2n Atomeigenfunktionen zu einer Säkulardeterminante mit 2n Energieeigenwerten und den dazugehörigen HMO's . Da jedoch nach dem Aufbauprinzip eingeordnet wird, werden in jedem Energieniveau zwei Elektronen untergebracht. Man erhält also n doppelt besetzte ("bindende") und n unbesetzte ("antibindende") Niveaus.
Bei den sogenannten "alternierenden Kohlenwasserstoffen" kann man die Atome bzw. deren Eigenfunktionen in einen besternten und einen unbesternten Satz so aufteilen, daß innerhalb des gleichen Satzes keine Bindungen auftreten. Die Symmetrie der zugehörigen Säkulardeterminante führt zur entsprechenden Symmetrie der Termschemata (für geradzahlige bzw. ungeradzahlige Kohlenwasserstoffe):

Für die HMO's gilt dann im geradzahligen Fall:

$$\psi_n = \sum\nolimits^{*} c_{\eta\mu}\,\phi_\mu + \sum\nolimits^{\circ} c_{\eta\mu}\,\phi_\mu$$

Eigenwert: E_n

$$\psi_{n'} = \sum^{*} c_{n\mu}\phi_\mu - \sum^{\circ} c_{n\mu}\phi_\mu$$

Eigenwert: $-E_n$

($\sum^{*}$ = Summe über den besternten, $\sum^{\circ}$ = Summe über den unbesternten Satz)

Bei ungeradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffen liegen die HMO's symmetrisch zu α, wobei ein Term mit $E = \alpha$ zusammenfällt. Für die Eigenfunktionen gilt dann in LCAO-Darstellung:

$$\psi_m = \sum^{*} b_{m\mu}\phi_\mu + \sum^{\circ} b_{m\mu}\phi_\mu \qquad \text{Energie: } E_m$$

$$\psi_n = \sum^{*} a_{n\mu}\phi_\mu \qquad E_n$$

$$\psi_{m'} = \sum^{*} b_{m\mu}\phi_\mu - \sum^{\circ} b_{m\mu}\phi_\mu \qquad -E_m$$

Die Gesamteigenfunktion eines Mehrelektronensystems wird als Produkt der Einelektronenfunktionen dargestellt

$$\Psi = \psi_1(\tau_1)\ \psi_2(\tau_2) \cdots \psi_i(\tau_i)$$

Setzt man für den Hamilton-Operator $H = \sum_i H_i$, so wird die zugehörige Schrödingergleichung separierbar und zerfällt in i repräsentative Gleichungen

$$H_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

Für die Gesamt-π-Elektronenenergie gilt dann $E = \sum_i \varepsilon_i$

Berücksichtigt man schließlich die Austauschentartung und die Antisymmetrieforderung (Pauli-Prinzip), so erhält man als allgemeinsten Ansatz

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \lambda_1(1) & \lambda_2(1) & \cdots & \lambda_N(1) \\ \lambda_1(2) & \lambda_2(2) & \cdots & \lambda_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda_1(N) & \lambda_2(N) & \cdots & \lambda_N(N) \end{vmatrix},$$

wobei $\lambda_i = \phi_i \tilde{\beta}$ die Gesamteigenfunktion (spin-orbital) eines Elektrons als Produkt aus Spin- und Ortseigenfunktion darstellt. Häufig wird die folgende Abkürzung benützt:

$$\phi_i \cdot \alpha \equiv \phi_i \quad \text{und} \quad \phi_i \cdot \beta \equiv \bar{\phi}_i$$

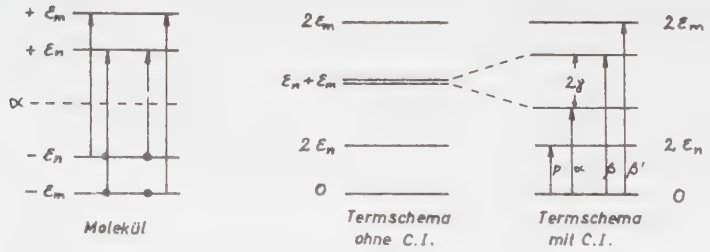
Der Grund, warum die Hückel-Näherung zur Beschreibung von Spektren nicht ausreicht, liegt in dem Ergebnis

$$E = \sum_i \varepsilon_i$$

was gleichbedeutend ist mit der Behauptung, daß die Anregungsenergie $\Delta E_{i \to j}$ gleich der Differenz der zugehörigen Einelektronenenergien ist:

$$\Delta E_{i \to j} = (x_j - x_i)\beta$$

In Wirklichkeit muß man die Elektronenwechselwirkungsterme der kombinierenden Zustände berücksichtigen, wobei man zu Ergebnissen kommt, die die Spektren (wenigstens qualitativ) richtig beschreiben.
Eine Erweiterung der Hückel-Theorie in dieser Richtung wurde von Dewar und Longuet-Higgins vorgeschlagen[17]:
Bei energiegleichen Übergängen gleicher Symmetrie wird die Entartung durch Konfigurationswechselwirkung 1. Ordnung aufgehoben. Die Größe der Aufspaltung ist dabei durch das Elektronenwechselwirkungsintegral γ gegeben:



Tatsächlich lassen sich mit diesem relativ einfachen Bild die von Clar und Platt beobachteten Regelmäßigkeiten an aromatischen Kohlenwasserstoffen erklären (die Zuordnung ist in der Clar'schen Nomenklatur vorgenommen).

4.3. Self-Consistent-Field-Methode

Eine genauere Beschreibung der Verhältnisse ist dann möglich, wenn man die Elektronenwechselwirkung von vornherein im Hamilton-Operator des Mehrelektronensystems berücksichtigt. Allerdings ist dann die Slater-Determinante keine Eigenfunktion der zugehörigen Schrödingergleichung mehr. Sie (bzw. eine Linearkombination aus mehreren) kann nur noch als 1. Näherung verwendet werden.
Für ein Molekül mit geschlossener Schale, dessen Grundzustand durch die Determinante

$$\psi_0 = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_i \bar{\phi}_i \cdots \phi_N \bar{\phi}_N|$$

dargestellt wird, ergibt die Anwendung des Hamilton-Operators

$$H = \sum_{\mu} H^c(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (1/r_{\mu\nu})$$

die Energie

$$E_N = 2 \sum H^c_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad ,$$

wobei

$$J_{ij} = (ii|jj) \equiv \iint \phi_i(1)\, \phi_j(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \phi_i(1)\, \phi_j(2)\, d\tau_1 d\tau_2$$

und

$$K_{ij} = (ij|ji) \equiv \iint \phi_i(1)\, \phi_j(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \phi_j(1)\, \phi_i(2)\, d\tau_1 d\tau_2 \quad .$$

Die Energievariation von E_N (Roothaan)[18] führt zur Definition eines neuen Operators F , dessen Eigenwerte (wie in der Hückel-Theorie) die Koeffizienten der SCF - Orbitals bestimmen.

$$F = \left\{ H + \sum_j (2J_j - K_j) \right\}$$

(J_j bzw. K_j sind hier Wechselwirkungsoperatoren)

Im Gegensatz zum Operator der Hückel-Theorie hängt F von den einzelnen ϕ_i's , d. h. von der jeweils vorliegenden Elektronenkonfiguration ab. Aus diesem Grunde treten beispielsweise bei den Anregungsenergien außer der Differenz der Energieeigenwerte noch Elektronenwechselwirkungsterme auf.

$$E(^{1,3}\phi_{ia}) - E(\phi_0) = \epsilon_a - \epsilon_i - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia}$$

($+K_{ia}$: Singulettzustand, $-K_{ia}$: Triplettzustand)

Wie Pople[19)20)] zeigen konnte, bleiben die wichtigsten Ergebnisse der Hückel-Theorie auch in der SCF-Theorie erhalten:

1. Symmetrische Anordnung der Terme
2. "Pairing properties" der SCF-MO's

Bei der Behandlung der Spektren von Aromaten kommt Pople im wesentlichen zu dem gleichen Bild wie Dewar und Longuet-Higgins kann jedoch, beispielsweise auch über Triplettzustände, detailliertere Aussagen machen. Die Energieentartung der Übergänge $m \longrightarrow n'$ und $n \longrightarrow m'$ bleibt erhalten, da die Elektronenwechselwirkungsterme im Rahmen der Z(ero)-D(iffe-rential)-O(verlap)-Näherung gleich sind.
Konfigurationswechselwirkung 1. Ordnung führt zur gleichen Aufspaltung der Terme wie bei Dewar und Longuet-Higgins.

Eine weitere Arbeit von Longuet-Higgins und Pople[21)] ist besonders im Hinblick auf das vorliegende Problem eines Vergleichs der Spektren von Molekül und Ion interessant.
In ihr werden mit SCF-Methoden die Spektren von ungeradzahligen, also neutralen Radikalen alternierender Kohlenwasserstoffe und deren positiven bzw. negativen Ionen diskutiert.
Wie im Fall einer geschlossenen Schale kann auch hier nach Anwendung des vollständigen Hamilton-Operators ein (anderer) Operator F definiert werden, dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen die gleichen Eigenschaften wie in der Hückel-Theorie haben:

$$\psi_m = \sum^{*} b_\mu \phi_\mu + \sum^{\circ} b_\mu \phi_\mu$$

$$\psi_n = \sum^{*} a_\mu \phi_\mu$$

$$\psi_{m'} = \sum^{*} b_\mu \phi_\mu - \sum^{\circ} b_\mu \phi_\mu$$

und

$$E_{m'} - E_n = E_n - E_m = \Delta E$$

Mit Hilfe der ZDO - Näherung und Konfigurationswechselwirkung bei energiegleichen Übergängen lassen sich die Anregungsenergien durch ΔE und verschiedene Summierungen über

$\gamma_{\mu\nu} \left(= \iint \phi_\mu^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu^2(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \right)$ ausdrücken.

Geht man zu den einfach geladenen Ionen der ungeradzahligen

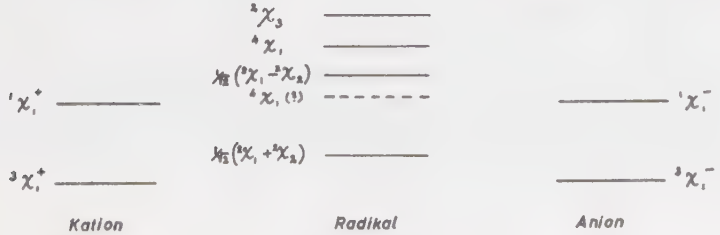
alternierenden Kohlenwasserstoffradikale über, so bekommt man Grundzustände mit abgeschlossener Schale, die eine den geradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffen analoge Betrachtungsweise erlauben, freilich mit einem wichtigen Unterschied: das paarweise Auftreten (pairing properties) von MO's gilt jetzt für die entsprechenden MO's von Ionen verschiedenen (entgegengesetzten) Vorzeichens:

$$\psi_m^+ = \Sigma^* b_\mu^+ \phi_\mu + \Sigma^\circ b_\mu^+ \phi_\mu$$
$$\psi_n^+ = \Sigma^* a_\mu^+ \phi_\mu + \Sigma^\circ a_\mu^+ \phi_\mu$$
$$\psi_{n'}^- = \Sigma^* a_\mu^+ \phi_\mu - \Sigma^\circ a_\mu^+ \phi_\mu$$
$$\psi_{m'}^- = \Sigma^* b_\mu^+ \phi_\mu - \Sigma^\circ b_\mu^+ \phi_\mu$$

und $$E_n^+ - E_m^+ = E_{m'}^- - E_{n'}^-$$

Berechnet man nun die Anregungsenergien nach Roothaan, so zeigt sich, daß als Folge der "pairing properties" die Spektren von positivem und negativem Ion identisch sein sollten.
Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch A.D. McLachlan in einer ausführlichen theoretischen Untersuchung über optische und ESR - Spektren positiver und negativer Radikalionen[22].

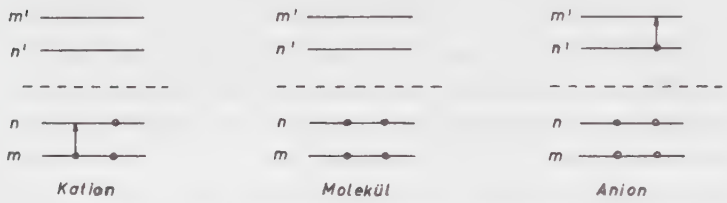
Ein direkter (impliziter) Vergleich der Ergebnisse für Radikale und Ionen ist nicht möglich, da ja aufgrund des Verfahrens (SCF) jedes der beiden Systeme in sich konsistent ist. Immerhin kann man näherungsweise die SCF-MO's des Radikals auch für die Ionen übernehmen.
Die Anregungsenergien werden aus den Diagonalelementen der zum betreffenden System gehörigen Operatoren errechnet und können nun, da ja immer dieselben MO's verwendet werden, unmittelbar verglichen werden.
Es ergeben sich dabei folgende Termschemata:



Prinzipiell kann man das eben skizzierte Verfahren auch auf geradzahlig alternierende Kohlenwasserstoffe und deren Ionen anwenden. Man kann jedoch zeigen, daß infolge der speziellen "pairing properties"

$$\left.\begin{matrix}\psi_m^+ \\ \psi_{m'}^-\end{matrix}\right\} \quad , \qquad E_m^+ + E_{m'}^- = C$$

$$\left.\begin{matrix}\psi_n^+ \\ \psi_{n'}^-\end{matrix}\right\} \quad , \qquad E_n^+ + E_{n'}^- = C$$

im Rahmen des hier bei Molekülen und Ionen benutzten Termschemas

nur der Übergang $E_n^+ - E_m^+ = E_{m'}^- - E_{n'}^-$ vergleichbar wäre und gerade dieser fehlt im Molekül.
Es hat demnach den Anschein, als ob ein allgemeiner, qualitativer Vergleich der Spektren von Molekül und Ionen im Fall der geradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffe mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden wäre. Tatsächlich ist, wie noch zu diskutieren sein wird, ein hierzu gemachter Versuch von Hoijtink und Mitarbeitern ziemlich problematisch.
Nach dem vorliegenden Material scheint eine quantitative Berechnung der Spektren von Molekül und Ion nach der Methode von Pariser und Parr die beste Lösung zu sein.

4.4. Pariser-Parr-Methode

Die Gesamteigenfunktion des Mehrelektronensystems wird als Linearkombination verschiedener möglicher (natürlich auch angeregter) Elektronenkonfigurationen, d.h. normalisierter Slater-Determinanten dargestellt

Die beste solche Eigenfunktion wird durch Energievariation ermittelt, wobei der Hamilton-Operator

$$H_{gesamt} = \sum_{\mu} H^c(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} 1/r_{\mu\nu}$$

verwendet wird. (Der Index c steht für core = Rumpf, d.h. ein Molekül ohne seine π-Elektronen. $H^c(\mu)$ ist dementsprechend der Energieoperator des Elektrons μ, das sich im Feld des σ-Rumpfes bewegt.)
Zur Lösung des Säkularproblems

$$\left| H_{IJ} - ES_{IJ} \right| = 0$$

müssen die Integrale (Matrixelemente)

$$H_{IJ} \equiv \int \Delta_I^* H_{ges} \Delta_J \, d\tau(1) \ldots d\tau(n)$$

$$S_{IJ} \equiv \int \Delta_I^* \Delta_J \, d\tau(1) \ldots d\tau(n)$$

berechnet werden, wobei H_{IJ} aufteilbar ist in

$$I_{IJ} = \int \Delta_I^* \sum_{\mu} H^c(\mu) \Delta_J \, d\tau(1) \ldots d\tau(n)$$

und

$$G_{IJ} = \int \Delta_I^* \sum_{\mu<\nu} (1/r_{\mu\nu}) \Delta_J \, d\tau(1) \ldots d\tau(n)$$

Formeln für S_{IJ}, I_{IJ}, G_{IJ} lassen sich allgemein ableiten. In den Ergebnissen treten vor allem Integrale folgenden Typs auf:

$$I_i = H_i^c \equiv \int \phi_i^*(1) H^c \phi_i(1) \, d\tau(1)$$

$$I_{ij} = H_{ij}^c \equiv \int \phi_i^*(1) H^c \phi_j(1) \, d\tau(1)$$

$$J_{ij} = (ii|jj) \equiv \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \, d\tau(1) \, d\tau(2)$$

$$K_{ij} = (ij|ji) \equiv \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) \, d\tau(1) \, d\tau(2)$$

Dabei ist zu beachten, daß die ϕ_i's ihrerseits wieder LCAO-MO's von der Form

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_\mu$$

sind. Bei der quantitativen Berechnung der Matrixelemente müssen also die obenerwähnten Integrale noch nach den

Atomeigenfunktionen entwickelt werden. Dies bedeutet, daß beispielsweise J_{ij} oder K_{ij} durch eine Summe von N^4 Integralen dargestellt werden müssen, wenn ϕ_i und ϕ_j jeweils N Komponenten enthalten.
Hieraus wird deutlich, daß - vor allem bei der Berechnung von Spektren größerer Moleküle - Vereinfachungen angebracht werden müssen. Parr konnte zeigen, daß die Ergebnisse der ausführlichen Rechnung[23] ohne wesentliche Beeinträchtigung der Genauigkeit auch in der sogenannten Zero-Differential-Overlap-Näherung erhalten bleiben[24]. Man setzt

$$\chi_p(1)\,\chi_q(1)\,dv(1) = 0 \qquad \text{für } p \neq q$$

d.h. alle Integrale, die nicht von der Form

$$\gamma_{pq} = (pp|qq)$$

sind, verschwinden. Auf diese Weise wird die Zahl der Integrale auf $N^2/2$ reduziert. Bei der Entwicklung von I_i bzw. I_{ij} in LCAO - Form erhält man Integrals der Form:

$$\alpha_p^{core} = \int \chi_p H^c \chi_p \, d\tau$$
$$\beta_{pq}^{core} = \int \chi_p H^c \chi_q \, d\tau$$

und

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q \, d\tau$$

Wie in der Hückel-Theorie vereinfacht man mit

$$S_{pq} = \delta_{pq}$$

und

$$\beta_{pq}^{core} = \beta_{pq}^{core} \quad \text{, wenn p und q gebunden, sonst 0}$$

Damit hat man alle Größen, die in die Rechnung eingehen und man kann nun mit entsprechenden Modellvorstellungen über die Integrale α^{core}, β^{core} und γ_{pq} bzw. γ_{pp} das Spektrum von Benzol beispielsweise rein theoretisch berechnen[24].
Das Ergebnis zeigt leider nur mäßige Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies liegt im wesentlichen daran, daß in der theoretischen Behandlung die Wechselwirkungsintegrale γ_{pq} bzw. γ_{pp} höher liegen, als es nach experimentellen Befunden zu erwarten wäre: betrachtet man nämlich den Elektronenüberga

$$\overset{\circ}{C} + \overset{\circ}{C} \longrightarrow C^- + C^+$$

dann ergibt die Energiebilanz der π-Elektronenenergie, daß $\Delta E = \gamma_{oo}$, da sowohl auf der linken wie auf der rechten Seite der Gleichung zweimal die Ionisierungsenergie des sp_2 - Valenzzustandes, rechts aber noch zusätzlich die Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen in diesem Valenzzustand auftritt.
Dem berechneten Wert $\Delta E_{theor.} = 16{,}93$ ev steht nun der aus atomspektroskopischen Daten ermittelte Unterschied zwischen Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität, $\Delta E_{exp.} = 11{,}08$ ev, gegenüber.
Berechnet man jetzt, einem Vorschlag von Pariser[25)26)] folgend, in Umkehrung des vorher skizzierten Verfahrens, die Wechselwirkungsintegrale aus den spektroskopischen Daten des Benzols, so bekommt man in guter Übereinstimmung mit $\Delta E_{exp.}$ für γ_{oo} einen Wert von 11,35 ev .
Die Rechtfertigung dieses Verfahrens liegt in der Tatsache, daß mit den so gewonnenen Parametern eine Reihe von Spektren anderer Aromaten mit sehr guten Ergebnissen berechnet werden konnte.[27)]

4.5. Qualitativer Vergleich der Spektren von Molekül und Molekülion bei Aromaten (Hoijtink)

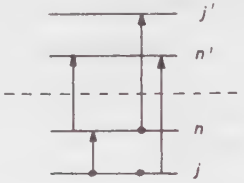
Schließlich ist noch eine Arbeit von Hoijtink und Mitarbeitern[15)] zu diskutieren, in der unter Verwendung von Elementen verschiedener Methoden (Hückel, SCF, Pariser-Parr) ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Spektren von Molekül und Molekülion bei Aromaten hergestellt wird.
Die Behandlung des Molekülspektrums gelangt, von Determinanten-Eigenfunktionen ausgehend, zu ähnlichen Ergebnissen wie Dewar und Longuet-Higgins bzw. Pople.
Mit der Voraussetzung, daß in 1. Näherung die Differenz der Hückel-Energien gleich der Differenz der SCF-Energien gesetzt werden kann, daß also

$$(x_j - x_i)\beta = E_j - E_i ,$$

wird allerdings nur die Aufspaltung der α- und β- Bande

genau gleich wiedergegeben wie in der SCF-Behandlung von Pople.

Bei der Beschreibung des Molekülions werden die HMO's und das Termschema des Moleküls beibehalten. Die verschiedenen möglichen Anregungszustände werden durch Slater-Determinanten oder Linearkombinationen aus Slater-Determinanten beschrieben, wobei nur Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators S^2 zum Eigenwert $\frac{3}{4}\hbar^2$, also Eigenfunktionen gleicher Multiplizität berücksichtigt werden.



Die im Termschema eingezeichneten Übergänge werden dann wie folgt dargestellt:

$$^2N = |\phi_j \bar{\phi}_j \phi_n|$$

$n \rightarrow n'$ $\quad ^2A = |\phi_j \bar{\phi}_j \phi_{n'}|$

$j \rightarrow n$ $\quad ^2J = |\phi_j \phi_n \bar{\phi}_n|$

$j \rightarrow n'$ $\quad ^2B_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\phi_j \bar{\phi}_{n'} \phi_n| - |\bar{\phi}_j \phi_{n'} \phi_n|\}$

$\quad ^2B_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\{2|\phi_j \phi_{n'} \bar{\phi}_n| - |\phi_j \bar{\phi}_{n'} \phi_n| - |\bar{\phi}_j \phi_{n'} \phi_n|\}$

$n \rightarrow j'$ $\quad ^2B_3 = |\phi_j \bar{\phi}_j \phi_{j'}|$

Die zu den einzelnen Konfigurationen gehörigen Energien werden nun als Diagonalelemente des gleichen Hamilton-Operators wie bei den Molekülen berechnet. Wieder wird näherungsweise

$$(x_{n'} - x_n)\beta = E_{n'} - E_n \quad \text{(SCF)}$$

gesetzt. Damit ergeben sich die einzelnen Anregungsenergien zu

$$E_A = (x_{n'} - x_n)\beta$$
$$E_J = (x_n - x_j)\beta$$
$$E_{B1} = (x_{n'} - x_j)\beta + (jn'|n'j)$$
$$E_{B2} = (x_{n'} - x_j)\beta + \tfrac{2}{3}(nn'|n'n) + \tfrac{2}{3}(nj|jn) - \tfrac{1}{3}(jn'|n'j)$$
$$E_{B3} = (x_{n'} - x_j)\beta$$

Für das Molekül lauten die korrespondierenden Ausdrücke:

$$E_A = (x_{n'} - x_n)\beta + (nn'|n'n)$$
$$E_J \quad \text{fehlt}$$
$$E_{B^+} = (x_{n'} - x_j)\beta + 3(nj'|j'n) - (nj|jn)$$
$$E_{B^-} = (x_{n'} - x_j)\beta - (nj'|j'n) + (n'j'|j'n')$$

Ein Vergleich dieser Ergebnisse läßt also beim Übergang vom Molekül zum Molekülion folgende Änderungen im Spektrum erwarten:

1. Die A-Bande (p-Bande bei Clar) liegt bei tieferer Energie, ist also rotverschoben.
2. Bei den Molekülionen tritt eine neue Bande des Typs J auf, die nach dem Hückel-Termschema für Naphthalin und Anthracen bei noch größeren Wellenlängen als die A-Bande zu erwarten ist.

Obwohl die hier dargestellte Methode des Vergleichs im Prinzip das ist, was für das vorliegende Problem gesucht war, kann nicht unerwähnt bleiben, daß sie einige problematische Vereinfachungen enthält: Wie wir in der SCF-Darstellung gesehen haben, ist es durchaus nicht selbstverständlich, Operator und Termschema des Moleküls zur Beschreibung des Ions zu übernehmen. Immerhin ist letzteres durch Hinzufügen oder Wegnehmen eines Elektrons gegenüber dem neutralen Molekül wesentlich (Gesamtelektronenenergie, Elektronendichte, Bindungsordnung) verändert. Dieser Tatsache sollte man durch Neudefinition des Operators (und damit des Termschemas) für das Molekülion Rechnung tragen. Gerade dies führt aber zu

der Konsequenz, daß die "pairing properties" nicht mehr wie im neutralen Molekül (wie hier angenommen), sondern in der Weise gelten, daß immer der Eigenfunktion des positiven Ions mit der zugehörigen Energie eine Eigenfunktion des negativen Ions mit gleicher, aber negativer Energie zugeordnet ist.
Mit anderen Worten: die hier zur Erhaltung der Übersichtlichkeit gemachte Vereinfachung

$$\text{Molekül} \quad (x_j - x_i)\beta \quad = \quad (x_j^{\pm} - x_i^{\pm})\beta \quad \text{Ion}$$

kann bei einer genaueren Beschreibung nicht beibehalten werden. Ebensolche Schwierigkeiten treten bei expliziter Darstellung im Vergleich der Elektronenwechselwirkungsterme auf. Schließlich sind die hier schematisch in Betracht gezogenen Übergänge bei der Behandlung spezieller Moleküle noch von den Symmetrieeigenschaften der kombinierenden Terme abhängig, was wiederum die Allgemeingültigkeit der noch möglichen Voraussagen einschränkt.
Nach dem vorliegenden, hier kurz zusammengefaßten Material, scheint es das beste zu sein, das jeweils zu diskutierende Molekül bzw. Molekülion nach dem Verfahren von Pariser und Par explizit zu berechnen, um dann gegebenenfalls Vergleiche anzustellen oder Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.
Diesen Weg haben Hush und Rowlands[28] bei der Berechnung der negativen Ionen von Naphthalin und Anthracen eingeschlagen. Ausgehend vom Hückel-Termschema werden die Anregungsenergien zwischen den verschiedenen Konfigurationen berechnet, wobei Konfigurationswechselwirkung zwischen Übergängen gleicher Symmetrie berücksichtigt wird.
Die Ergebnisse dieser Rechnung werden bei der nun folgenden Betrachtung einzelner Spektren mit dem Experiment verglichen.

5. Besprechung einzelner Spektren

Wie wir im vorhergehenden Abschnitt gesehen haben, ist ein allgemeiner Vergleich der Spektren von Molekül und Molekülion nicht ohne weiteres möglich. Unberührt davon bleibt die Forderung der Theorie, daß bei alternierenden Kohlenwasserstoffen für positive und negative Molekülionen gleiche Spektren zu erwarten sind. Ist diese Forderung streng (im Sinne einer Identität) erfüllt, so hat dies zur Folge, daß die betreffenden Molekülionen auf spektroskopischem Wege allein zwar als solche identifiziert, nicht aber nach ihrem Vorzeichen unterschieden werden können. Ist sie dagegen weniger streng (nur im Sinne einer weitgehenden Übereinstimmung) erfüllt, so sind die Spektren innerhalb der bei theoretischen Voraussagen möglichen Genauigkeit immer noch "gleich", können aber jetzt experimentell unterschieden, d.h. dem positiven oder negativen Molekülion zugeordnet werden.
Wie wir bei der Besprechung einzelner Spektren noch sehen werden, ist sowohl die eine (Anthracen) wie die andere Möglichkeit (Pyren, Perylen) realisiert.
Der durchgehende Vergleich unserer Spektren mit den Lösungsspektren negativer Ionen hat praktische Gründe: Messungen an den betreffenden Molekülionen lagen hier vor und waren, auch für den Fall, daß sich an der Oberfläche positive Ionen befanden, die beste Näherung. Lediglich bei Pyren und Perylen waren zum Vergleich geeignete, unterscheidbare Lösungsspektren positiver und negativer Ionen vorhanden.
Hier zeigte sich, daß die von uns gemessenen Spektren des Pyren- und des Perylen-Ions sehr gut mit den Lösungsspektren des entsprechenden positiven Molekülions übereinstimmen.

Benzol

Das Spektrum des adsorbierten Benzols wurde in einer Versuchsreihe mit abnehmender Konzentration nach dem HV-Verfahren wiederholt gemessen.

Wie Abb. 6 zeigt, treten neben der charakteristischen Benzolbande bei 39 300 cm^{-1} des physikalisch adsorbierten oder in Lösung befindlichen Benzols drei neue Banden bei 18 000 cm^{-1} , 21 750 cm^{-1} und 31 500 cm^{-1} auf.
Ein Vergleich mit den Durchsichtsspektren des positiven und negativen Benzolions, der sich im Falle anderer Aromaten als sehr nützlich erwiesen hat, ist leider nicht möglich, da man bei der Darstellung der betreffenden Ionen in Lösung offenbar auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stößt. Lediglich T.R. Tuttle jr. und S.I. Weissman[29] geben in einer ESR-Untersuchung die Herstellung eines Benzolanions an, haben aber dessen Spektrum nicht näher beschrieben.
Von G.J. Hoijtink liegen Berechnungen des Benzolmolekülions nach der Methode von Pariser und Parr vor, die Übergänge im sichtbaren Spektralgebiet erwarten lassen. Einer dieser Übergänge liegt bei 20 000 cm^{-1} , während die im vorliegenden Experiment gefundenen symmetrisch dazu (18 000 cm^{-1} und 21 750 cm^{-1}) angeordnet sind. Ein weiterer Übergang wird bei ca. 33 000 cm^{-1} erwartet, gefunden ist einer bei 31 500 cm^{-1} Leider liegen die übrigen vorausgesagten Übergänge so, daß sie wegen der ungünstigen Intensitätsverhältnisse (starke Eigenabsorption des Standards) im ferneren UV nicht mehr zugänglich sind.
Erwähnt sei schließlich noch eine Arbeit von H. Schüler und L. Reinebeck, in der die Emissionsspektren des Benzols unter verschiedenen Bedingungen in der Glimmentladung untersucht werden. Interessanterweise treten auch hier im sogenannten "U-Spektrum" Banden bei 19 000 cm^{-1} und 21 000 c
auf, wobei es sich aufgrund spektroskopischer Befunde mit Sicherheit ausschließen läßt, daß sie von kleineren Benzolbruchstücken herrühren. Vielmehr läßt Lage und Form der Banden die Vermutung zu, daß es sich um ein relativ intaktes π-System, möglicherweise das Benzolkation, handelt, das die Emission dieser Banden verursacht.

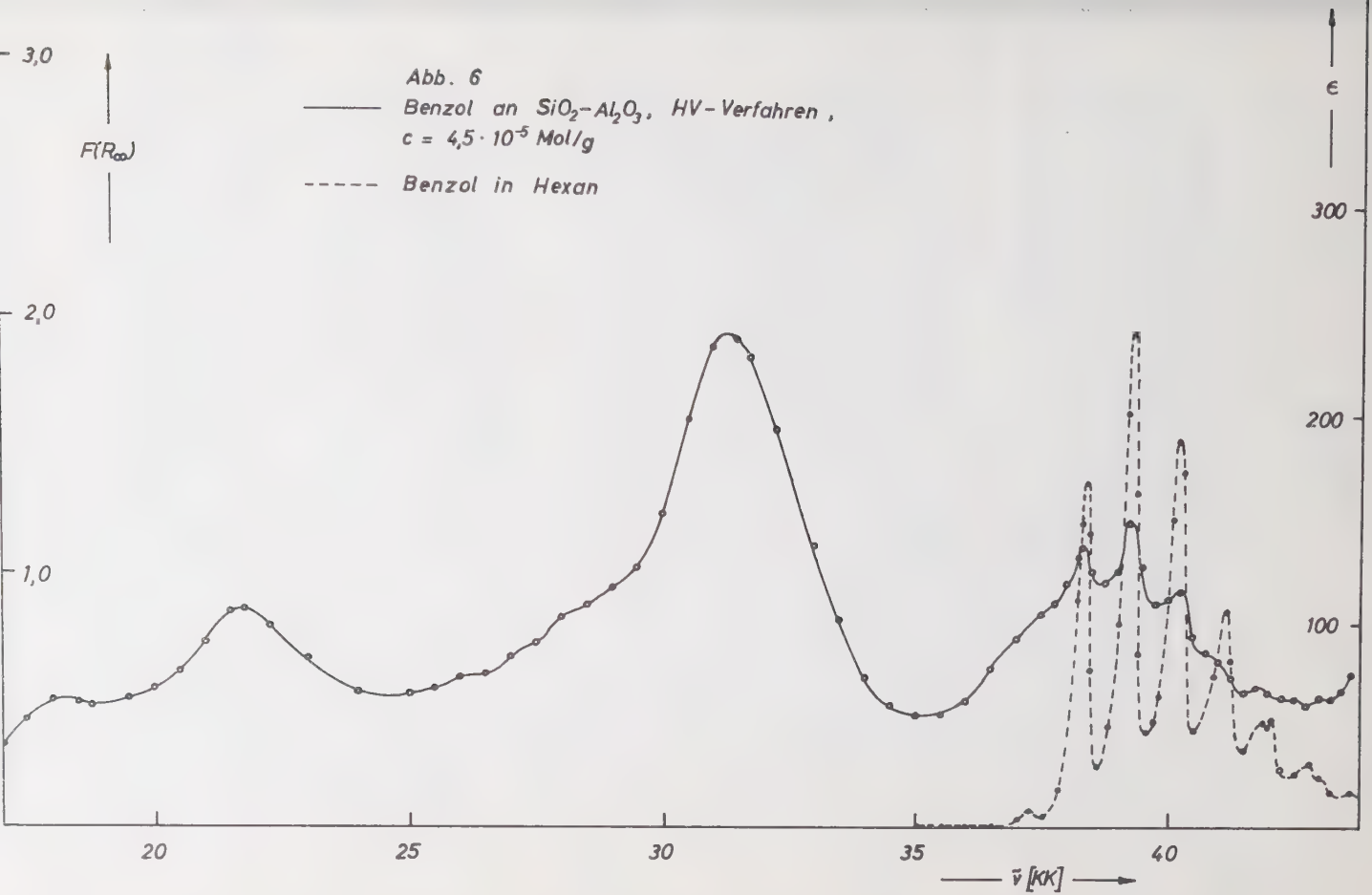


Abb. 6
——— Benzol an SiO_2–Al_2O_3, HV-Verfahren, $c = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/g
----- Benzol in Hexan

Naphthalin

Das nach dem vereinfachten Verfahren gemessene Spektrum des adsorbierten Naphthalins zeigt im wesentlichen unverändertes, physikalisch adsorbiertes Naphthalin, kenntlich an der Bande mit Maximum bei 36 000 cm^{-1} . Hinzu kommen zwei schwache, aber deutlich erkennbare Banden bei 14 500 cm^{-1} (16 000 cm^{-1}) und 26 000 cm^{-1} , die im Lösungsspektrum nicht vorhanden sind.
Um deutlichere Effekte zu bekommen, wurde dann mit variierenden Konzentrationen nach der HV-Methode gemessen.
Ein für diese Messungen repräsentatives Spektrum ist in Abb. 7 dargestellt: schwache Bande bei 15 000 cm^{-1} (Schulter bzw. kleines Maximum bei 14 000 cm^{-1}), Hauptbande im Sichtbaren bei 21 100 cm^{-1}, an die sich zwei Nebenbanden (bzw. Schultern) bei 24 000 cm^{-1} und 26 000 cm^{-1} anschließen.
Im UV erscheint eine, vom Lösungsspektrum deutlich zu trennende Bande bei 33 750 cm^{-1}. Die angegebene Konzentration stellt eine obere Grenze dar, da, bedingt durch das Verfahren (Leerpumpen des Substanzgefäßes), eine nicht genau bestimmbare Menge des Naphthalins verdampft. Die wirkliche Konzentration dürfte etwa die Hälfte der angegebenen oberen Grenze betragen.
Die Interpretation des experimentellen Befundes ist ziemlich verwickelt: zwar zeigt das von Hoijtink und Mitarbeitern[15] gemessene Spektrum des Naphthalinanions Banden bei 13 000 cm^{-1} , 31 000 und 34 000 cm^{-1} und stimmt damit annähernd mit einigen der von uns gefundenen Banden überein. Es fehlt aber vollständig die bei uns charakteristische Hauptbande bei 21 100 cm^{-1} .
Terenin und Mitarbeiter[32], die Naphthalin aus der Gasphase an SiO_2-Al_2O_3 adsorbieren, finden dagegen (vermutlich wegen zu geringer Empfindlichkeit ihrer Methode) die längstwellige Bande überhaupt nicht, die anderen bei 17 500 cm^{-1} , 22 700 cm^{-1} und 36 000 cm^{-1} , wovon die letztere ganz sicher unverändertem Naphthalin zuzuordnen ist.

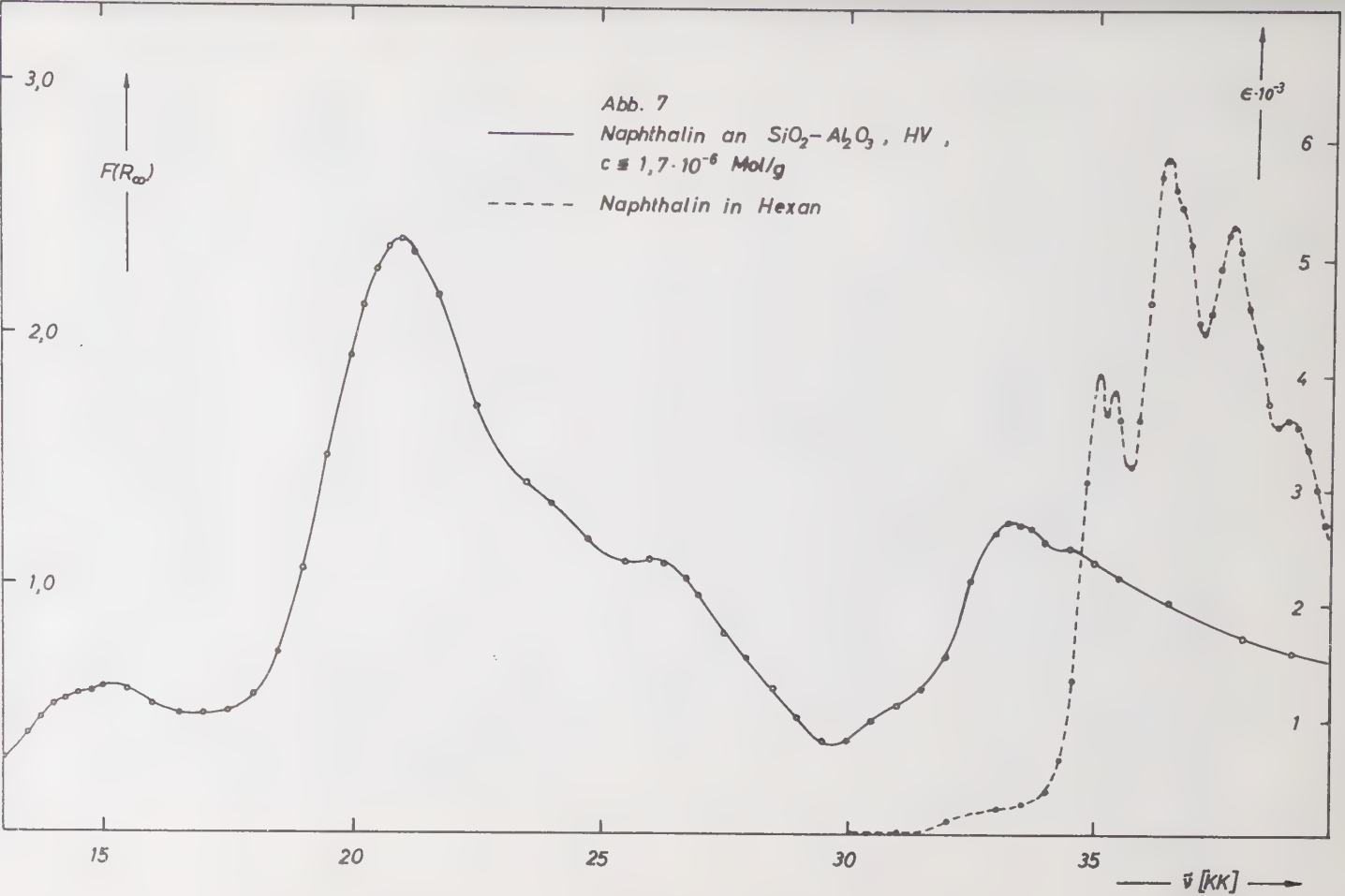


Abb. 7
Naphthalin an $SiO_2-Al_2O_3$, HV,
$c \leq 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/g
Naphthalin in Hexan
$F(R_\infty)$
$\epsilon \cdot 10^{-3}$
3,0
2,0
1,0
6
5
4
3
2
1
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ [KK]

Hush und Rowlands[28] stimmen in ihren experimentellen Ergebnissen im wesentlichen mit G.J. Hoijtink überein, betonen aber, daß eine von ihnen theoretisch vorhergesagte Bande bei 20 000 cm^{-1} wegen Zersetzung der Lösungen des Naphthalinanions experimentell zu unsicher ist.
Tab. 1 gibt einen Vergleich zwischen den von den genannten Autoren für das Ionenpaar $Naphthalin^{-}Li^{+}$ gefundenen und berechneten Ergebnissen und unserem Spektrum:

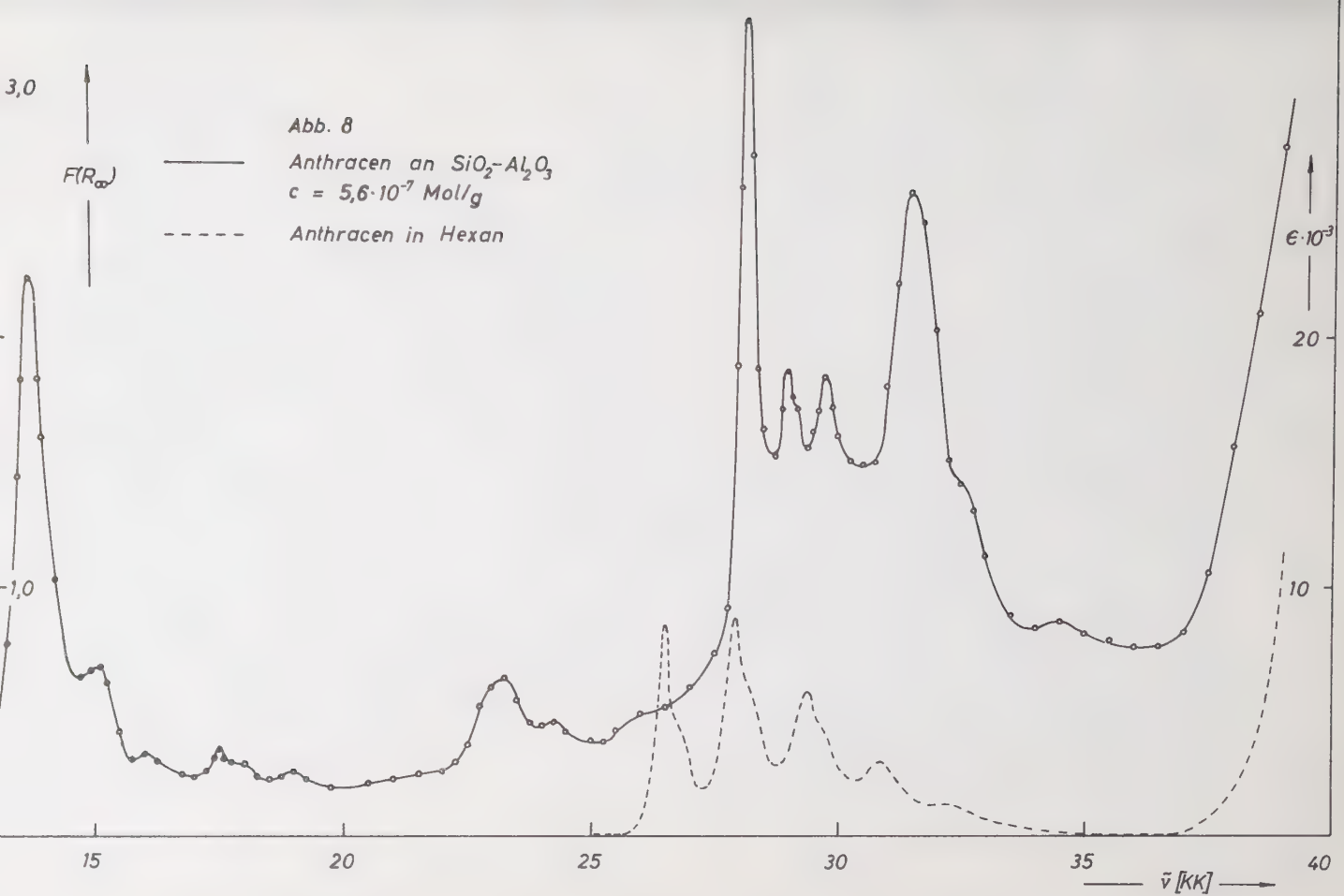
Tabelle 1

Bande	$\tilde{\nu}[cm^{-1}]_{H.R.}$	$\tilde{\nu}[cm^{-1}]_{SCHL.}$	$\tilde{\nu}_{Meor.\ H.R.}$
$^2a^-$	12 900	15 000	14 457
$^2b^-$	---	21 100	19 841
$^2p^-$	---	---	30 312
$^2\alpha_1^-$	30 720	33 750	30 463
$^2\alpha_2^-$	34 840		35 190

Die recht gute Übereinstimmung läßt, zusammen mit dem anderen vorliegenden Material, den Schluß zu, daß eine Ionenform des Naphthalins an dem zu deutenden Spektrum beteiligt ist. Allerdings kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß andere Chemisorptionszustände des Naphthalins (vielleicht doppelt-ionisierte) außerdem noch zum Spektrum beitragen.
Hier könnten weitere sorgfältige Messungen der Naphthalinionen in Lösung eine Klärung des Sachverhalts bringen.

Anthracen

Im Falle des adsorbierten Anthracens, dessen Spektrum in Abb. 8 wiedergegeben ist, liegen die Dinge wesentlich einfacher. Ein Vergleich mit dem Lösungsspektrum des mononegativen Anthracenions[15)28)] zeigt eine ausgezeichnete Über-


3,0
F(R∞)
1,0
Abb. 8
Anthracen an SiO2-Al2O3
c = 5,6·10-7 Mol/g
Anthracen in Hexan
ε·10-3
20
10
15
20
25
30
35
40
ṽ [KK]

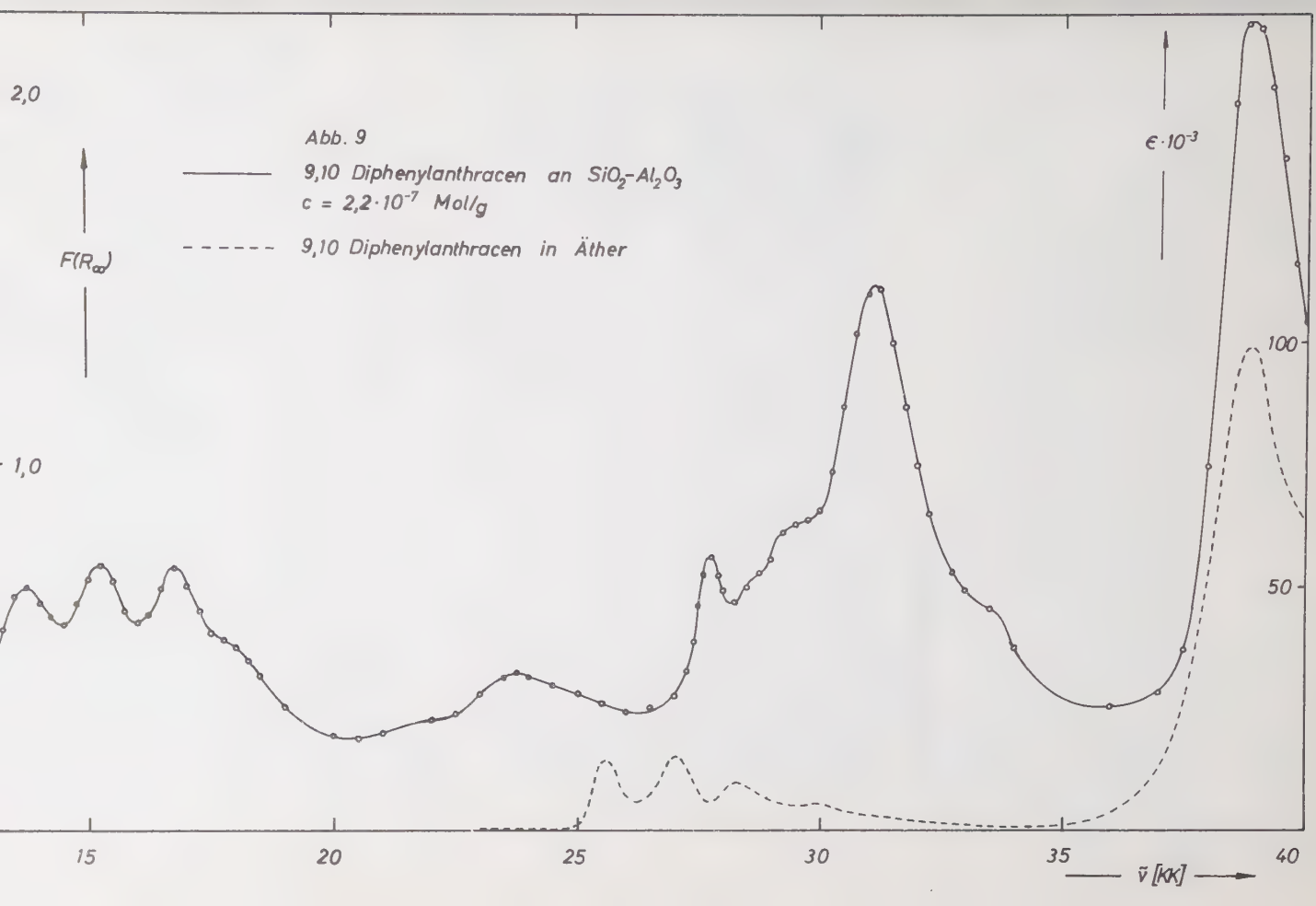
einstimmung, ja das Reflexionsspektrum ist in manchen Bereichen sogar differenzierter. Hier kann man schon aufgrund des spektroskopischen Befundes allein das gemessene Spektrum einem monovalenten Anthracenion zuordnen. Bekräftigt wird dies durch die Berechnungen und Messungen von N.S. Hush und J.R. Rowlands. Experimentell beschränken sich diese Autoren auf die Wiedergabe der beiden ersten Banden (eine davon mit Schwingungsstruktur) des mononegativen Ions: eine Bande bei 13 800 cm^{-1} , die einer zweiten, um 15 000 cm^{-1} symmetrisch liegenden mit Schwingungsstruktur, überlagert ist. Genau dieses Bild finden wir auch in unserem Reflexionsspektrum.
Im übrigen ist auch sonst die Übereinstimmung mit den berechneten Werten bemerkenswert gut, wie man nachstehender Tabelle 2 entnehmen kann:

Tabelle 2

Anthracen$^-$Na$^+$

Bande	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] H.R.	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] SCHL.	$\tilde{\nu}$ theor. H.R.
$^2a^-$	13 790	13 750	8 368
$^2p^-$	15 000	15 000	15 377
$^2b^-$	---	23 250	24 802
$^2\alpha_1^-$	27 860	28 200	27 252
$^2\alpha_2^-$	30 770	31 500	33 139
$^2\beta^-$	38 610	40 400	41 812

Terenin und Mitarbeiter[32] haben Anthracen bei 100°C an SiO_2-Al_2O_3 aus der Gasphase adsorbiert. Das von ihnen angegebene Spektrum gilt offensichtlich für sehr hohe Belegungsdichten. Die Oberflächenkonzentration wird zwar nicht angegeben, muß aber, nach den Meßeffekten zu schließen, weit höher sein als bei uns. Die neuen Banden bei 13 200 cm^{-1} und 16 400 cm^{-1} und eine Schulter bei 21 200 cm^{-1} , von denen


2,0
1,0
$F(R_\infty)$
Abb. 9
9,10 Diphenylanthracen an SiO_2-Al_2O_3
$c = 2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Mol/g
9,10 Diphenylanthracen in Äther
$\epsilon \cdot 10^{-3}$
100
50
15
20
25
30
35
40
$\tilde{\nu}$ [kK]

nur die erste annähernd mit unseren Ergebnissen übereinstimmt, werden verschiedenen Formen des Anthracens auf der Oberfläche (Radikalion 13 200 , π-Komplex 16 400 , protoniertes Molekül 21 200 cm^{-1}) zugeordnet.
Eine eindeutige Zuordnung, wie sie bei uns aufgrund besserer Auflösung und kleinerer Belegungsdichte möglich ist, wird nicht erreicht.

9,10-Diphenylanthracen

9,10-Diphenylanthracen wird mit hellblauer Farbe an Al_2O_3-SiO_2 adsorbiert. Das in Abb. 9 dargestellte Reflexionsspektrum ist dem des unsubstituierten Anthracenions - von Intensitätsverschiebungen abgesehen - sehr ähnlich.
Die Einführung von Phenylsubstituenten in 9,10-Stellung ruft also, bedingt durch sterische Hinderung und nicht planare Einstellung der Phenylreste, keine wesentliche Änderung des Spektrums hervor.
Obwohl vergleichbare Messungen an Ionen des Diphenylanthracens in Lösung oder an der Oberfläche nicht vorliegen, ist es hier sicher berechtigt, das Spektrum des adsorbierten Diphenylanthracens in Analogie zu dem des unsubstituierten Anthracens dem monovalenten Ion zuzuordnen.

Pyren

Das Spektrum des adsorbierten Pyrens wurde zunächst nach der vereinfachten Methode gemessen und ist in Abb. 10 wiedergegeben. Pyren wird mit hellgrüner Farbe adsorbiert, die unter Hexanabschluß bemerkenswert lange erhalten bleibt. Auch in diesem Fall führt ein Vergleich mit dem von Hoijtink in Lösung gemessenem Spektrum des mononegativen Pyrenions zu einer bis in alle Einzelheiten gehenden Übereinstimmung des Habitus der Spektren. Bemerkenswert erscheint jedoch, daß bei uns der langwellige Teil des Spektrums um etwa 1 500 cm^{-1} blauverschoben ist.

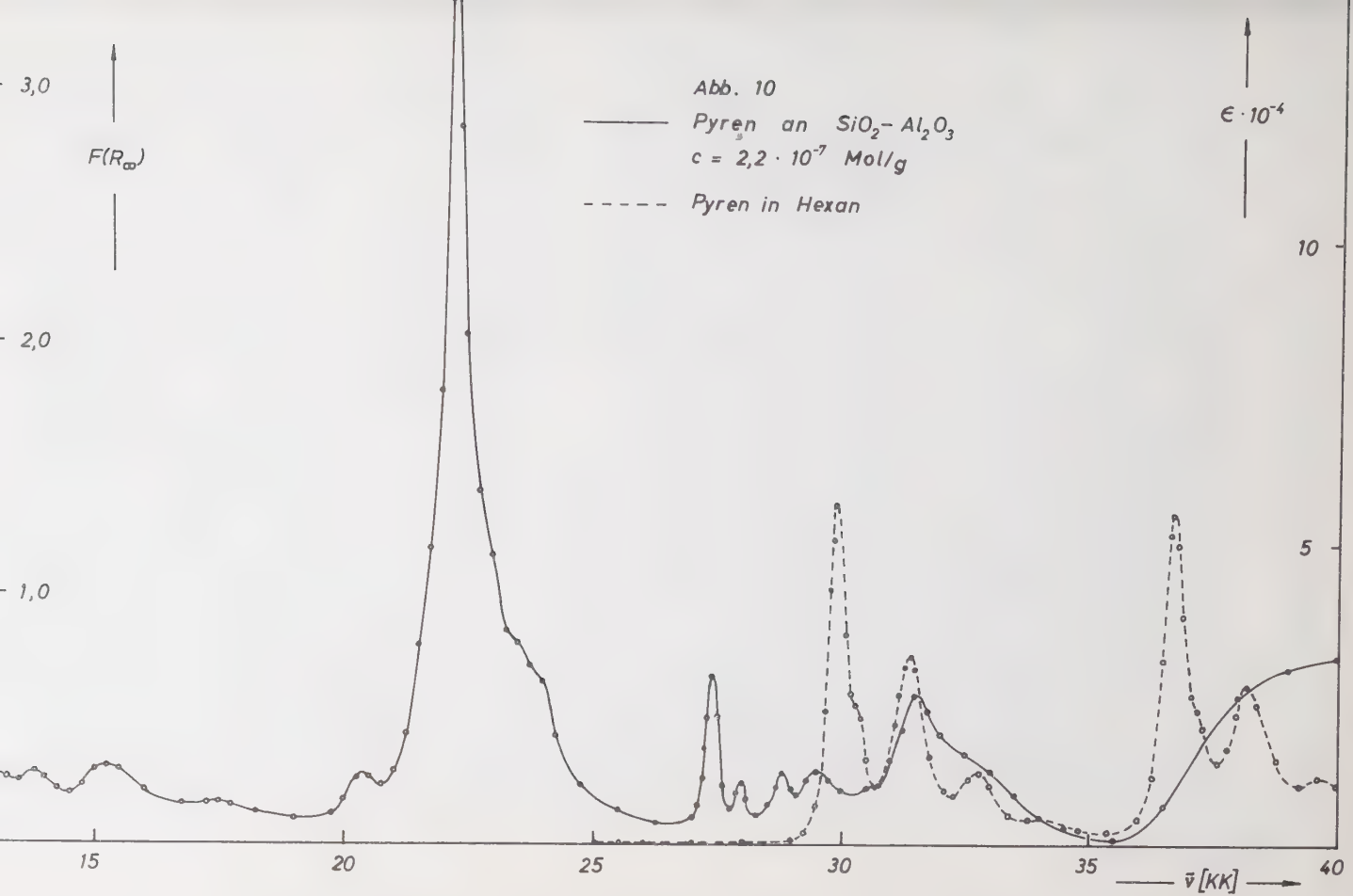


Abb. 10
Pyren an $SiO_2 - Al_2O_3$
$c = 2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Mol/g
Pyren in Hexan
$F(R_\infty)$
$\epsilon \cdot 10^{-4}$
3,0
2,0
1,0
10
5
15
20
25
30
35
40
$\bar{\nu}$ [KK]

Bestätigt wird unsere Beobachtung durch das von Aalbersberg und Hoijtink in Trifluoressigsäure-BF_3-H_2O-Lösung gemessene Spektrum des Pyrenkations[16], wo diese Verschiebung ebenfalls ganz deutlich zu sehen ist. (Die Autoren weisen in dieser Arbeit nur auf die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem des negativen Ions hin.)
Damit läßt sich das von uns gefundene Spektrum des adsorbierten Pyrens eindeutig dem monopositiven Radikalion dieses Moleküls zuordnen.

Um zu untersuchen, ob bei der vereinfachten Methode die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff einen merklichen oder gar entscheidenden Einfluß auf die gemessenen Spektren hat, wurde das besonders bandenreiche Spektrum des Pyrenions parallel dazu noch nach dem HV-Verfahren gemessen. Bei der Probenherstellung fiel zunächst auf, daß statt der rein grünen eine mehr nach rot tendierende Adsorptionsfarbe auftrat. Das in Abb. 12 wiedergegebene Spektrum läßt deutlich erkennen, daß neben dem vollständigen Spektrum der vereinfachten Methode ein neues mit Maxima bei 17 900 cm^{-1} und 32 500 cm^{-1} erscheint.
Ein weiterer Versuch, bei dem der Katalysator zwar hochevakuiert, aber nicht mehr im Hochvakuum ausgeheizt wurde, zeigte, daß das Auftreten dieser Banden von der Vorbehandlung des Katalysators abhängt und das überdies ein Zusammenhang zwischen den beiden Spektren besteht, den man an den charakteristischen Banden bei 22 300 cm^{-1} bzw. 17 900 cm^{-1} gut erkennen kann (Abb. 11, Abb. 12).
Aus dieser Versuchsreihe folgt erstens, daß die nach der vereinfachten Methode erhaltenen Spektren auch bei sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit reproduziert werden können, und zweitens, daß im speziellen Fall des Pyrens - je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenem Maße - eine neue, anders absorbierende Form des Moleküls entsteht, deren Bildung offensichtlich auf Kosten des monopositiven Ions vonstatten geht. Wie ein Vergleich mit den von Hoijtink[15] angegebenen Durchsichtsspektren zeigt

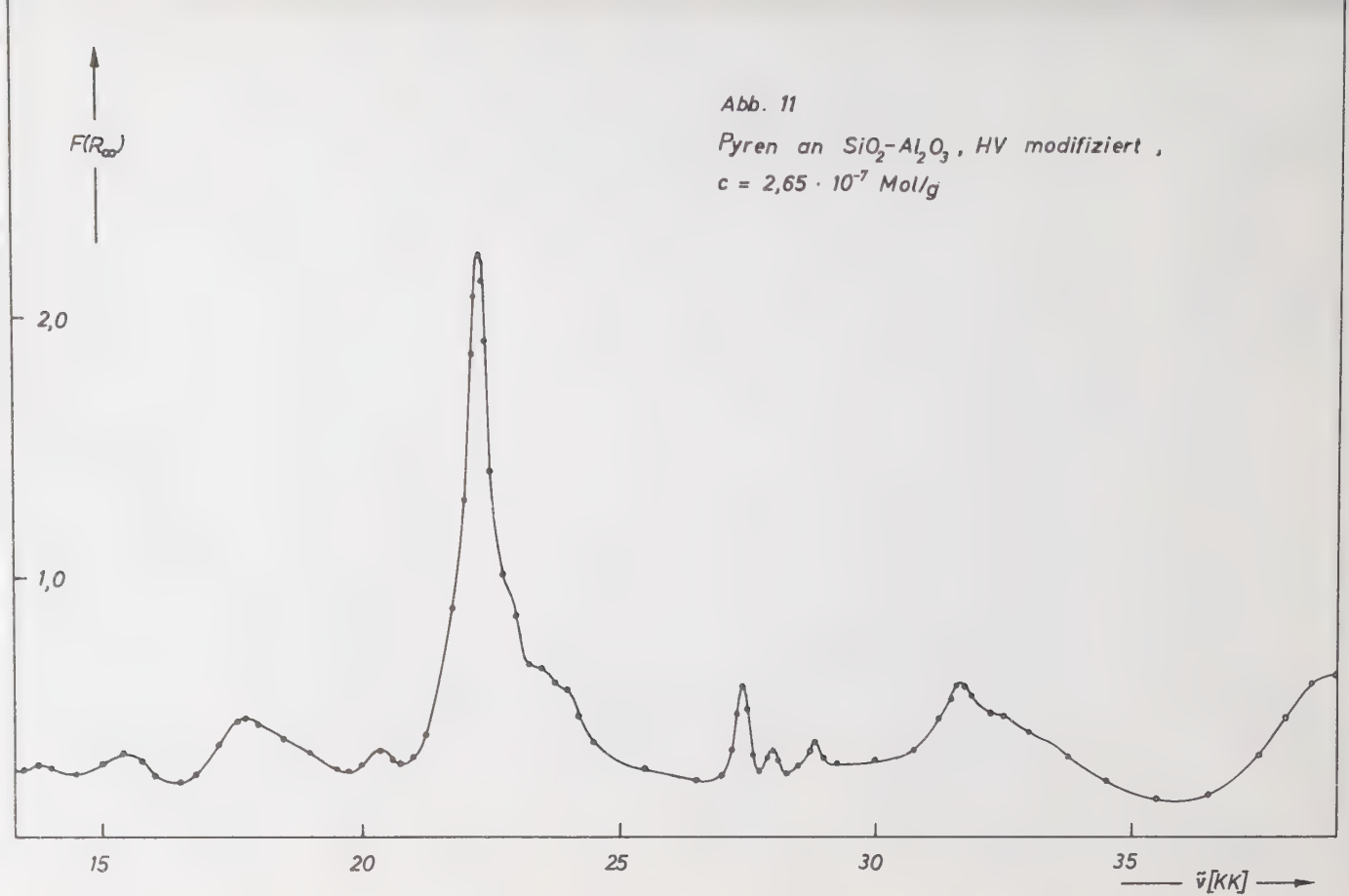


Abb. 11

Pyren an SiO_2-Al_2O_3, HV modifiziert,

$c = 2{,}65 \cdot 10^{-7}$ Mol/g

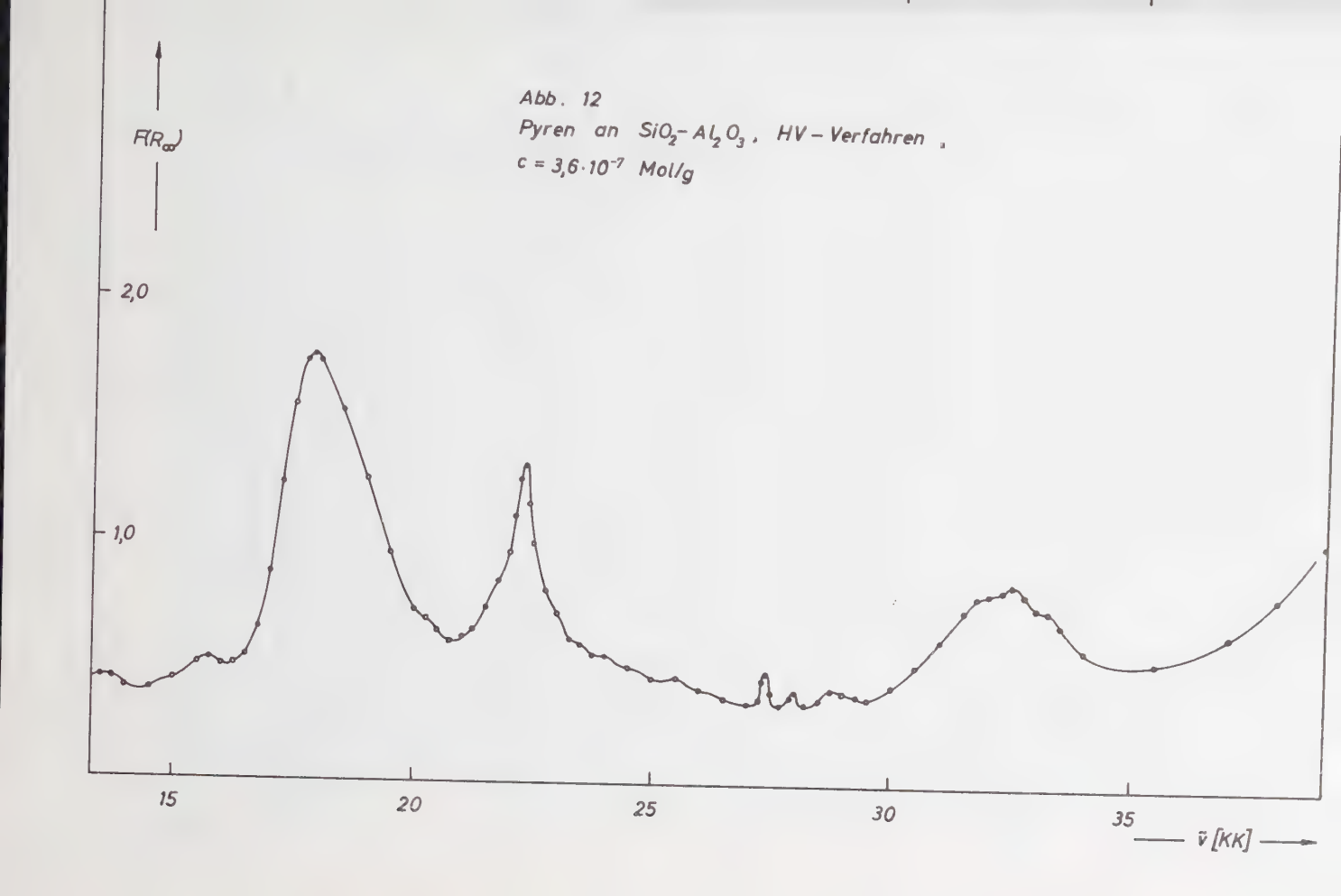


Abb. 12
Pyren an SiO_2-Al_2O_3, HV-Verfahren,
$c = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$ Mol/g

ist es möglich, daß es sich hierbei um das divalente (doppelt positive) Molekülion des Pyrens handelt.

Perylen

Perylen wird bei beiden Verfahren der Adsorption aus Lösung mit purpurner Farbe adsorbiert. Das Absorptionsspektrum (Abb. 13) ist durch eine sehr schmale und sehr intensive Bande bei 18 400 cm^{-1} charakterisiert und kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren[16)32)33)] dem monopositiven Perylenion zugeschrieben werden. Im Unterschied nämlich zum Perylenanion, bei dem diese Bande bei 17 200 cm^{-1} beobachtet wird, absorbiert in Schwefelsäure gelöstes oder in Borsäureglas photoionisiertes Perylen bei 18 400 cm^{-1} . Wir haben also auch hier wieder eine Blauverschiebung von 1 200 cm^{-1} , die in diesem Fall eine einwandfreie Zuordnung des beobachteten Spektrums möglich macht.
Wegen der günstigen Lage der Absorptionsbande (Maximum der Photomultiplier-Empfindlichkeit) war das Perylen überdies als Testsubstanz gut geeignet. Abb. 17 zeigt eine nach der vereinfachten Methode gewonnene Konzentrationsreihe $F(R) - c_{Perylen}$.

Stilben (trans-1,2-Diphenyläthylen)

Bei der Adsorption von Stilben an SiO_2-Al_2O_3 bekommt man einen Farbumschlag von farblos nach gelb. Die Bande mit Maximum bei 32 250 cm^{-1} (Abb. 14) ist im Vergleich zum Lösungsspektrum des Stilbens nur unwesentlich verändert und ist dem physikalisch adsorbierten Stilben zuzuschreiben. Die neu auftretenden Banden bei 13 000 cm^{-1} und 20 800 cm^{-1} werden auch im Lösungsspektrum des Stilbenanions beobachtet[34)]. Da aber, wie am Beispiel des Pyrens und des Perylens gezeigt wurde, und wie später noch ausführlicher zu begründen sein wird, die Ausbildung von Radikalkationen an der Oberfläche des SiO_2-Al_2O_3-Katalysators begünstigt ist, ordnen wir das neu entstehende Spektrum dem positiven Ion des Stilbens zu.

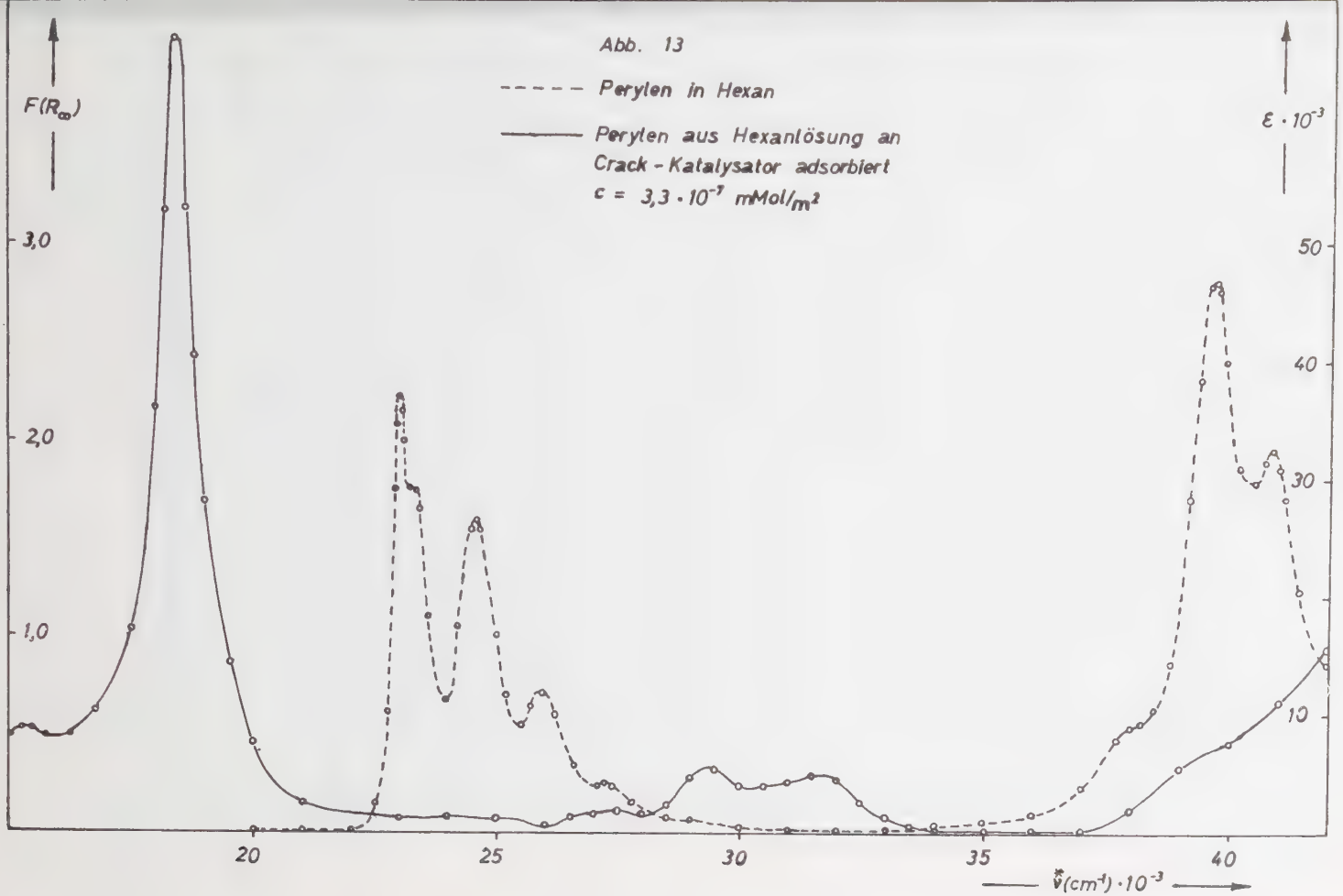


Abb. 13
Perylen in Hexan
Perylen aus Hexanlösung an Crack - Katalysator adsorbiert
c = 3,3 · 10⁻⁷ mMol/m²
F(R∞)
ε · 10⁻³
3,0
2,0
1,0
50
40
30
10
20
25
30
35
40
ṽ(cm⁻¹) · 10⁻³

Tetraphenyläthylen

Geht man zum Tetraphenyläthylen über, so ändert sich die Adsorptionsfarbe in violett. Im Reflexionsspektrum Abb. 15 sind jedoch gegenüber dem des Stilbens keine großen Unterschiede erkennbar. Lediglich im langwelligen Gebiet (12 500 - 18 000 cm^{-1}) findet man, der Bande bei 20 400 cm^{-1} vorgelagert, eine verhältnismäßig starke, wenig differenzierte Absorption.
Obwohl vergleichbare Spektren von Tetraphenyläthylen-Ionen in Lösung fehlen, spricht die Analogie der Verhältnisse dafür, daß auch hier das positive Molekülion für das beobachtete Spektrum verantwortlich ist.

1,1-Di(p-methoxyphenyl)-Äthylen

Diese Substanz zieht mit orangeroter Farbe auf den SiO_2-Al_2O_3-Katalysator auf. Auch hier beobachten wir im Reflexionsspektrum (Abb. 16) wieder die anscheinend für die Radikalionen phenylsubstituierter Äthylene charakteristische Bande bei 20 000 cm^{-1}, allerdings mit vergleichsweise sehr hoher Intensität. Bemerkenswert ist außerdem die Tatsache, daß kein physikalisch adsorbierter Anteil gefunden wird: die Oberflächenreaktion, die zur Radikalionbildung führt, ist also offensichtlich beim 1,1-Dianisyläthylen gegenüber Stilben und Tetraphenyläthylen sterisch begünstigt.
Der Radikalcharakter der adsorbierten Moleküle ist in diesem Fall durch ESR-Messungen von an vergleichbaren Oberflächen adsorbiertem Diphenyläthylen gesichert[14].

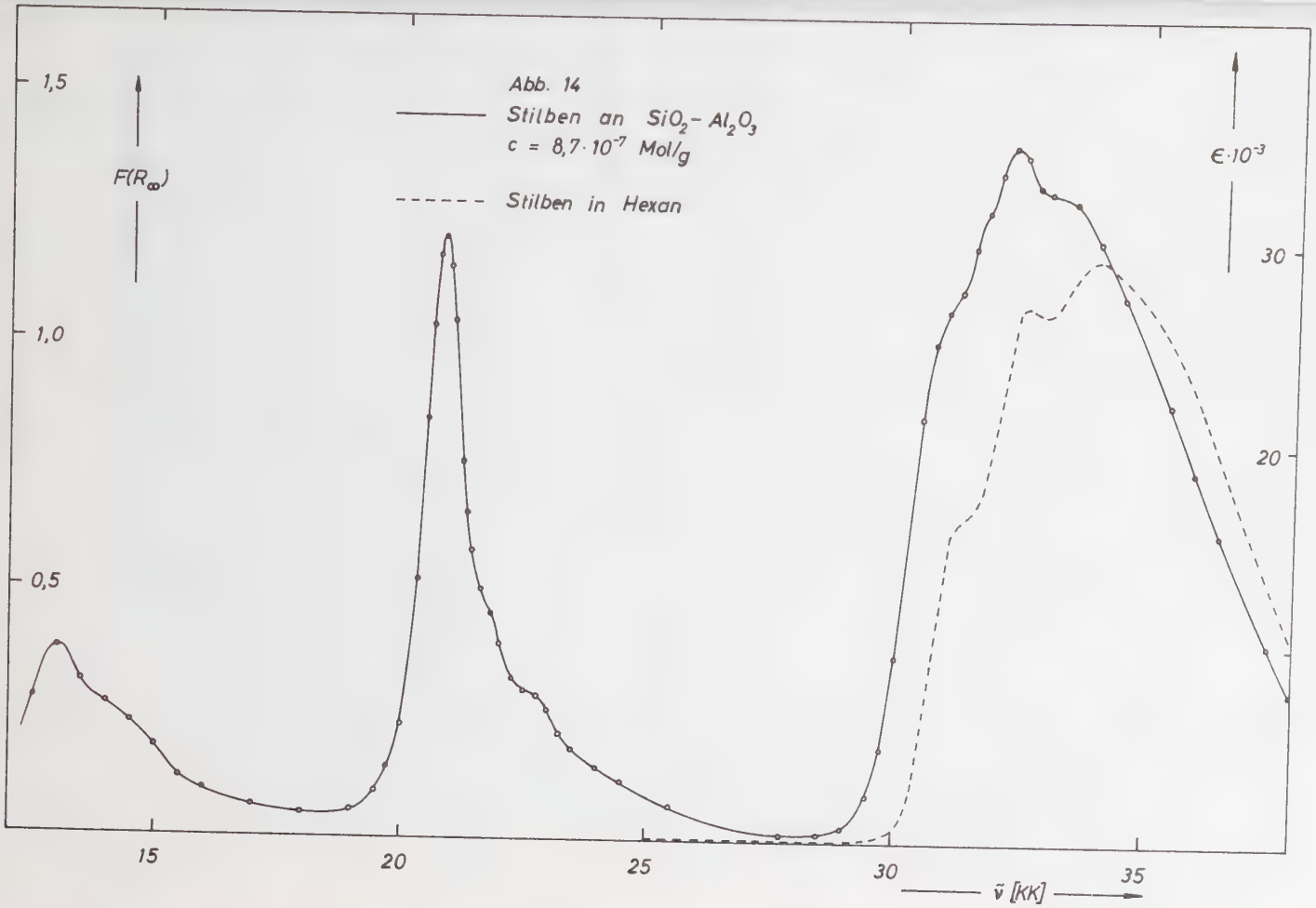


Abb. 14
Stilben an $SiO_2 - Al_2O_3$
$c = 8{,}7 \cdot 10^{-7}$ Mol/g
Stilben in Hexan
$F(R_\infty)$
$\epsilon \cdot 10^{-3}$
1,5
1,0
0,5
30
20
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ [KK]

6. Eigenschaften des SiO_2-Al_2O_3-Katalysators

(Vergleichende Übersicht unter Berücksichtigung von Adsorptions- , Aciditäts- , ESR- und spektroskopischen Messungen)

Über SiO_2-Al_2O_3-Mischkatalysatoren, von denen ein Typ auch in dieser Arbeit verwendet wurde, liegen - wohl nicht zuletzt wegen ihrer technischen Bedeutung im Crack-Prozeß - zahlreiche Untersuchungen vor. Sie erlauben es uns, ein in sich geschlossenes, allen experimentellen Befunden genügendes Bild von Aufbau und Eigenschaften dieser SiO_2-Al_2O_3-Mischgele zu gewinnen.

Das durch Zusammenfällung aus Silicat- und Aluminatlösungen hergestellte Mischgel enthält, da ja Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt wird, wegen der Elektroneutralitätsbedingung noch Kationen (Na^+), die beispielsweise mit $(NH_4)^+$-Acetat oder $(NH_4)NO_3$ - Lösungen gegen $(NH_4)^+$ - Ionen ausgetauscht werden können. Die thermische Behandlung des Gels führt zur Eliminierung von NH_3 und damit zur protonisierten oder gar Lewis-aciden Form des Katalysators.

Gesamtacidität, Differenzierung von Proton (Brönsted)- und Lewis-Acidität, sowie deren Abhängigkeit von Zusammensetzung und thermischer Vorbehandlung der verschiedenen Mischgele sind Gegenstand mehrerer Arbeiten.

Nach Tamele[35)] wird die Acidität des Katalysators durch Titration mit n-Butylamin in benzolischer Suspension mit p-Dimethylaminoazobenzol als Indikator bestimmt. Dabei werden Säuren mit Dissoziationskonstanten bis herab zu 10^{-6} entdeckt.

Holm, Bailey und Clark[36)] finden, daß die Aktivität bezüglich Propylen-Polymerisation und H_2-Übertragung von Dekalin an Isobuten parallel laufen zur Konzentration an "protonic acid sites", welche sie durch Austausch mit $(NH_4)^+$- Acetat ermitteln. Allerdings erlaubt diese Methode, wie die Autoren selbst bemerken, keine Unterscheidung zwischen ursprünglich

vorhandener H-Acidität und solcher, die erst aufgrund der Reaktion von Wassermolekeln mit Lewis-Lücken entstanden ist

Bemerkenswert sind die von Richardson und Benson[37] in einer Adsorptionsstudie gemessenen Wärmetönungen für die Adsorption von Trimethylamin an SiO_2-Al_2O_3 :
Sie finden für zwei Katalysatoren verschiedener Aktivität (Davison, DA-1) Adsorptionswärmen von -38 ± 6 kcal/Mol bzw. -33 ± 6 kcal/Mol , gemessen bei 300°(F oder C?). Sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie

$$HCl\ (g) + NH_3\ (g) = NH_4Cl\ (f) \qquad H_{298} = -42\ kcal/Mol$$

Schließlich sei in diesem Zusammenhang noch eine sehr klare und übersichtliche Arbeit von Trambouze und Mitarbeitern[38] erwähnt, in der die Autoren spezifische Bestimmungsmethoden für Brönsted- und Lewis-Acidität entwickeln und deren Verhältnis in Abhängigkeit von Zusammensetzung und thermischer Vorbehandlung des SiO_2-Al_2O_3-Mischgels ermitteln.
Die Bestimmung der Protonenacidität wird sowohl durch direkte Na^+- Bestimmung im Na^+- ausgetauschten Katalysator als auch durch Na^+- Bestimmung nach Protonenaustausch mit CH_3COOH vorgenommen. Abgesichert werden die Werte durch pH-Messung nach der NH_4^+- Acetat-Methode und Bestimmung des bei der thermischen Zersetzung der $(NH_4)^+$- Form entstehenden Ammoniaks.
Die Lewis-Acidität wird durch kalorimetrische Titration (Differentialkalorimeter mit Galvanometeranzeige) in benzolischer Suspension mit Dioxan oder Essigester als Base bestimmt.

Das wesentliche Ergebnis der Untersuchungen an verschiedenen Katalysatoren ist, daß sich mit zunehmender Aktivierungstemperatur das Verhältnis von Proton- zu Lewis-Acidität zwar zugunsten der letzteren verschiebt (Eliminierung von H_2O), daß aber selbst bei Temperaturen von 600° C noch ein

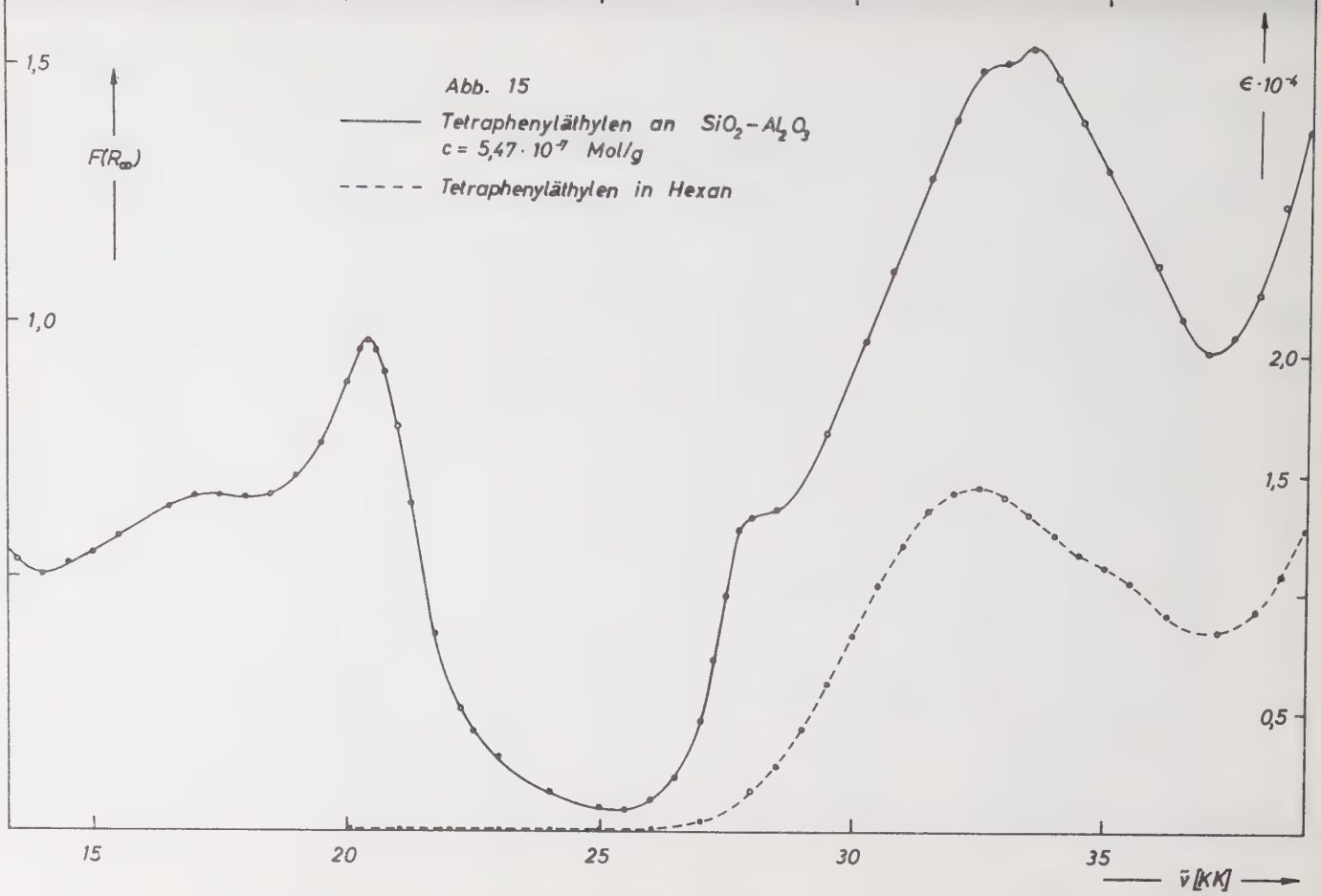


Abb. 15
Tetraphenyläthylen an $SiO_2 - Al_2O_3$
$c = 5{,}47 \cdot 10^{-7}$ Mol/g
Tetraphenyläthylen in Hexan
$F(R_\infty)$
$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1,5
1,0
2,0
1,5
0,5
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ [KK]

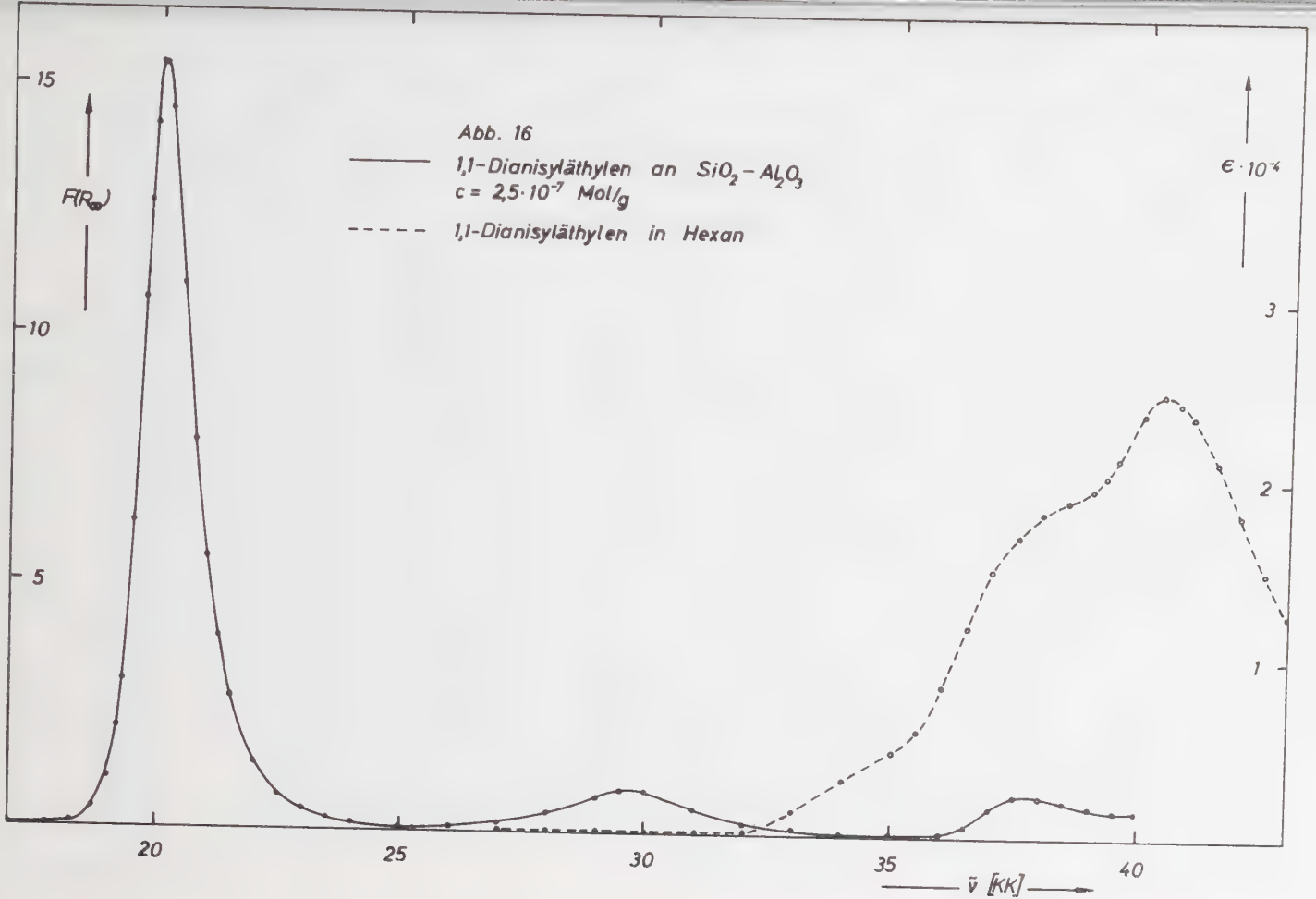


Abb. 16
1,1-Dianisyläthylen an $SiO_2 - Al_2O_3$
$c = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mol/g
1,1-Dianisyläthylen in Hexan
$F(R_\infty)$
$\epsilon \cdot 10^{-4}$
15
10
5
3
2
1
20
25
30
35
40
$\tilde{\nu}$ [KK]

durchaus endlicher Anteil von Proton-aciden Stellen vorliegt, der umso größer ist, je kleiner der Aluminiumoxydgehalt der Probe gewählt wird. Offensichtlich ist die katalytische Wirksamkeit vom gleichzeitigen Vorhandensein beider Formen abhängig, da einerseits SiO_2-Gel zwar Protonen- aber keine Lewis-Acidität, andererseits Al_2O_3-Gel Lewis- aber keine Protonen-Acidität besitzt, beide jedoch katalytisch nicht nennenswert aktiv sind.

Eine gute Ergänzung dieser Ergebnisse bilden infrarotspektroskopische Messungen von M.R. Basila[39].

Ein SiO_2-Al_2O_3-Katalysator (75 : 25 , American Cyanamid) zeigt sowohl in seiner normalen wie in seiner deuterierten Form nach Ausheizen im Hochvakuum bei 500°C eine sehr scharfe Bande bei 3 745 cm^{-1} bzw. 2 762 cm^{-1} , die der Si-OH bzw. der Si-OD Valenzschwingung zugeordnet wird. Dabei kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß infolge einer zufälligen Übereinstimmung der Bandenlage vielleicht noch die Al-OH-Schwingung beteiligt ist.

Bei Adsorption von p-Xylol und Mesitylen verschiebt sie sich durch Wasserstoff-Brückenbildung und wird wesentlich unschärfer.

Dieser Befund wird durch reflexionsspektroskopische Messungen von H. Delfs[4)40)] voll bestätigt: das Verschwinden der freien Si-OH Valenzschwingung äußert sich nach der Adsorption von DCN in einer "negativen Bande" bei 3 750 cm^{-1}, während dafür die Si-OD Valenzschwingung bei 2 755 cm^{-1} auftritt.

Daß außer den Si-OH-Gruppen noch andere Oberflächenstellen bedeutungsvoll sind, zeigt Basila durch Re-Adsorption von H_2O-Dampf. Der bei 150°C adsorbierte und bei derselben Temperatur nicht abpumpbare Anteil des Wassers wird "fest adsorbiert" genannt. Das IR-Spektrum zeigt, daß zwar die für H-OH charakteristische Frequenz bei 3 500 cm^{-1} erscheint, daß sich dabei aber die scharfe Si-OH Bande nicht ändert. Dies bedeutet, daß das Adsorptionszentrum des H_2O-Moleküls so weit von der Si-OH-Gruppe entfernt ist, daß keine Störung möglich ist.

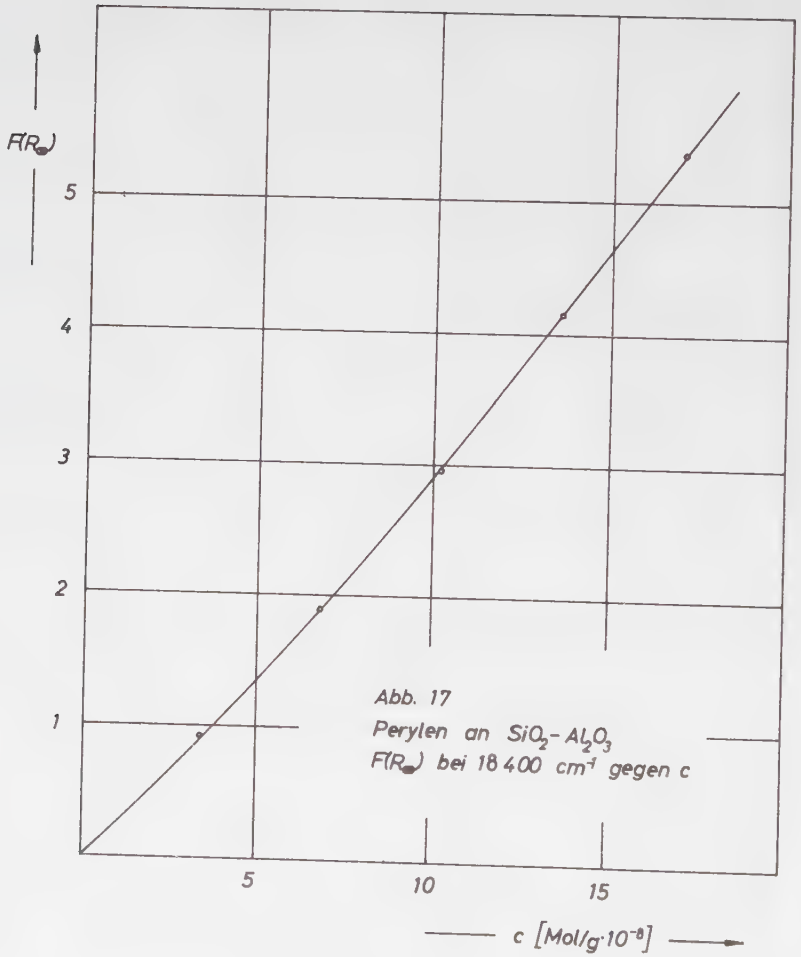


Abb. 17
Perylen an SiO_2-Al_2O_3
$F(R_\infty)$ bei 18400 cm^{-1} gegen c

Das Vorhandensein von Lewis- und Brönsted-sauren Oberflächenstellen in den SiO_2-Al_2O_3-Mischkatalysatoren hat in Analogie zur Chemie in stark protonisierenden Lösungsmitteln (HF, H_2SO_4) dazu geführt, die an der Oberfläche chemisorbierten Molekeln als Carboniumionen zu formulieren. Nach Leftin und Hall[41)42)], die die Absorptionsspektren der adsorbierten Moleküle in streuender Transmission messen, scheint die Existenz des Triphenylcarbonium-Ions an der Oberfläche gesichert zu sein. Seine Entstehung aus Triphenylmethan setzt den Entzug eines Hydridions, also einen Oxydationsvorgang voraus. Bei dem Vergleich mit Lösungsspektren in Schwefelsäure bleibt unberücksichtigt, daß H_2SO_4 conc. neben stark protonisierenden auch noch oxydierende Eigenschaften hat.
So treten bei der Deutung des bei der Adsorption von Diphenyläthylen beobachteten Spektrums - das bei Ionenbildung von dem des Triphenylcarboniumions gar nicht so sehr verschieden sein sollte - beträchtliche Schwierigkeiten auf. Die Möglichkeit der Entstehung eines Radikalions wird vermutet, dessen Vorhandensein aber mit der Bande bei 600 nm verknüpft, was sowohl nach ihrem Verhalten gegen H_2O wie auch nach neueren ESR-Messungen von Pink und Rooney[14)], die im Gegenteil ein Verschwinden des Paramagnetismus mit dem Erscheinen der blauen Verbindung beobachten, sicher nicht richtig ist.
Wahrscheinlich muß sie einem Reaktionsfolgeprodukt der ursprünglich adsorbierten Form des Diphenyläthylens zugeschrieben werden. Dagegen läßt sich die von den Autoren bei 423 nm (23 600 cm^{-1}) gefundene Bande eher einem Radikalion zuordnen, was mit dem beobachteten Paramagnetismus und der Empfindlichkeit gegenüber Basen (H_2O , NH_3) in Einklang, mit dem Lösungsspektrum in Schwefelsäure keineswegs in Widerspruch steht. Überdies hat diese Interpretation den Vorteil, daß sowohl bei der Adsorption von Triphenylmethan wie bei der des 1,1-Diphenyläthylens der Katalysator in

gleicher Weise reagiert, nämlich im Sinne eines Elektronenentzugs und nicht im Sinne einer Säure-Basen-Reaktion. Dies mag überraschend sein, wird aber durch neuere Messungen, die vorliegenden mit eingeschlossen, vollauf bestätigt.

In einer Arbeit, die unsere spektroskopischen Messungen gut ergänzt, werden von Pink und Rooney die ESR-Spektren von an SiO_2-Al_2O_3-Katalysator adsorbierten aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht[14].
Bei Naphthalin, Anthracen, Perylen, 1,1-Diphenyläthylen werden deutliche, wenn auch im Vergleich zu Messungen in Lösung[43] weniger gut aufgelöste ESR-Spektren beobachtet. Die Meßproben werden dabei in einer der vereinfachten Adsorptionsmethode sehr ähnlichen Technik hergestellt. Lediglich die Konzentration der Lösungen, aus denen adsorbiert wird, liegt 1 bis 2 Zehnerpotenzen höher als bei uns.

Daher kommt es auch, daß die Autoren mit der Elektronen - Spin - Resonanz Sättigungserscheinungen der Radikalionbildung finden, während wir uns wegen der starken Absorption dieser Radikalionen im Sichtbaren und UV noch im linearen Teil der Konzentrationsreihe befinden.
Ein Desorptionsversuch am System Perylen - SiO_2-Al_2O_3-Lösungsmittel mit der "Base" Äthanol zeigt, F(R) gegen μl Äthanol aufgetragen, einen der entsprechenden ESR-Messung vollkommen analogen Verlauf.
Ebenso können die Angaben über Stabilität, H_2O- und O_2-Einfluß bei den genannten Radikalionen vollkommen bestätigt werden. Interessant ist schließlich die Beobachtung, daß Na^+- ausgetauschter Katalysator, Perylen als Radikalion zu chemisorbieren vermag, während seine Wirksamkeit in der Propylenpolymerisation vollkommen verlorengegangen ist. Umgekehrt sind im Perylen-gesättigten, nicht ausgetauschten Katalysator diese Eigenschaften noch vorhanden. Also auch hier wieder der Hinweis auf Oberflächenstellen verschiedenen Typs (Lewis und Brönsted).

Eine Unterscheidung darüber, ob es sich bei den gemessenen ESR-Spektren um die Signale positiver oder negativer Radikalionen handelt, ist - wie ein Blick auf die entsprechenden Lösungsspektren zeigt - zumal bei der vergleichsweise schlechten Auflösung bei der Messung im adsorbierten Zustand, unmöglich.
Pink und Rooney folgen bei ihrer Zuordnung zu positiven Radikalionen also der "chemischen Evidenz", die sich aus dem Verhalten gegenüber Basen (Desorptionsreaktion) und der wahrscheinlicheren Ladungsüberführung in die Al-Lücke der Lewis-Säure ergibt.

Bei den Absorptionsspektren der adsorbierten Radikalionen, die von der Theorie her die gleiche Schwierigkeit der Unterscheidung erwarten lassen, bleibt man glücklicherweise nicht ganz auf diese "Evidenz" angewiesen. Wie nämlich ein Vergleich mit geeigneten Lösungsspektren zeigt, treten - im Rahmen der Theorie zulässige - geringfügige, aber deutlich meßbare Unterschiede auf, die im Fall des Perylens und des Pyrens eine unmittelbare Zuordnung zum positiven Radikalion erlauben. Berücksichtigen wir das in diesem Abschnitt angeführte Material über Aufbau und Eigenschaften des Katalysators, so können wir, indem wir eine gewisse Kontinuität im chemischen Verhalten voraussetzen, zweifellos auch die anderen Spektren positiven Radikalionen zuordnen.

Die vorliegende Arbeit schließt damit eine nicht immer einwandfreie Beweiskette für das Vorhandensein positiver Radikalionen an der Oberfläche von SiO_2-Al_2O_3-Katalysatoren. Die angegebene Methode zur Messung von Reflexionsspektren bildet, bei vergleichbarer Empfindlichkeit, eine gute Ergänzung zu ESR-Messungen, wenn es um die Bestimmung von

adsorbierten Radikalen geht.
Sie erschließt überdies - von dieser speziellen Anwendung abgesehen - der Reflexionsspektroskopie einen neuen Anwendungsbereich bei der Untersuchung von Oberflächenvorgängen.

7. Zusammenfassung

Ausgehend von dem Gedanken, die experimentellen Möglichkeiten der Reflexionsmethode zu erweitern, wird eine Methode entwickelt, die es gestattet, sowohl unter einfachen wie unter Hochvakuumbedingungen Stoffe aus Lösung zu adsorbieren und ihre Spektren direkt in Reflexion zu messen. Es gelingt damit, chemische und physikalische Veränderungen der Komponenten, die bei der Methode des Vermahlens (Adsorption aus fester Phase) besonders bei hochaktiven Adsorbentien auftreten können, zu umgehen. Die Empfindlichkeit der Methode wird beträchtlich dadurch erhöht, daß das Lösungsmittel gleichzeitig als Einbettungsmedium verwendet wird.
Am Beispiel der Adsorption einiger Aromaten und substituierter Äthylene an einen SiO_2-Al_2O_3-Mischkatalysator wird die Leistungsfähigkeit der Methode gezeigt.
Die gemessenen Reflexionsspektren lassen sich in einigen Fällen direkt, sonst in Analogie, den auf der Oberfläche durch Elektronenentzug erzeugten monopositiven Radikalionen zuordnen.
Theoretische (quantenmechanische) Verfahren (Hückel, SCF, Pariser - Parr) zur Berechnung von Elektronenspektren werden skizziert und hinsichtlich ihrer Bedeutung für

einen qualitativen Vergleich der Spektren von Molekül und zugehörigem Molekülion diskutiert.
Ein Überblick über die nach den verschiedensten Methoden gewonnenen Erkenntnisse von Eigenschaften und Verhalten der SiO_2-Al_2O_3-Mischgele bestätigt unsere Vorstellung von der Bildung positiver Radikalionen an der Oberfläche und schließt damit die Arbeit ab.

Literaturverzeichnis

1.	G. Kortüm, J. Vogel	Chem.Ber. 93, 706 (1960)
2.	G. Kortüm, W. Braun	Ann. 632, 104 (1960)
3.	G. Kortüm, D. Oelkrug	Z.phys.Chem.N.F. 34,58 (1962)
4.	G. Kortüm, H. Delfs	Spectrochim.Acta 20,405 (1964)
5.	G. Herzog,	Dissertation,unveröffentlicht
6.	R.M. Roberts,C.Barter H. Stone	J.Phys.Chem. 63,2077 (1959)
7.	P. Kubelka, F. Munk	Z.techn.Phys. 12,593 (1931)
8.	G. Kortüm, D. Oelkrug	Z.Naturf. 19a, 28 (1964)
9.	van de Hulst	Light Scattering by Small Particles, Wiley NewYork 1957
10.	G.Hesse,H.Schildknecht	Angew. Chem. 67, 737 (1955)
11.	A. Haller, A. Guyot	Bull.Soc.Chim. 3 31,801 (1904)
12.	C.K.Ingold,P.G.Marshall	J.Chem.Soc. 1926, 3083
13.	A. Kovaché	Ann. Chim. 9 10,230 (1918)
14.	J.J.Rooney,R.C.Pink	Trans.Farad.Soc.58,1632 (1962)
15.	G.J.Hoijtink,N.H.Velthorst,P.J.Zandstra	Mol.Phys. 3, 533 (1960)
16.	W.Aalbersberg,G.J.Hoijtink,E.L.Mackor,W.Weijland	J.Chem.Soc. 1959,3049,3055
17.	M.Dewar,H.Longuet-Higgins	Proc.Phys.Soc. A67,795 (1954)
18.	C.C.J.Roothaan	Rev.Mod.Phys. 23,69 (1951)
19.	J.A. Pople	Proc.Phys.Soc. A68,81 (1955)
20.	J.A. Pople	Trans.Farad.Soc. 49,1375 (1953)
21.	H.C.Longuet-Higgins J.A.Pople	Proc.Phys.Soc. A68, 591 (1955)
22.	A.D.McLachlan	Mol.Phys. 2, 271 (1959)
23.	R.G.Parr,D.P.Craig, I.G.Ross	J.Chem.Phys. 18,1561 (1950)
24.	R.G.Parr	J.Chem.Phys. 20,1499 (1952)
25.	R. Pariser	J.Chem.Phys. 21, 568 (1953)
26.	R.Pariser,R.G.Parr	J.Chem.Phys. 21, 466,767 (1953)
27.	R.Pariser	J.Chem.Phys. 24, 250 (1956)

28.	N.S. Hush J.R.Rowlands	Mol.Phys. 6, 201 (1963)
29.	T.R.Tuttle jr.,S.Weissman	J.Am.Soc. 80,5342 (1958)
30.	G.J.Hoijtink	Mol.Phys. 2, 85 (1959)
31.	H.Schüler,L.Reinebeck	Z.Naturf. 69, 160 (1951)
32.	Terenin et al.	Spectrochim.Acta 19,1797 (1963)
33.	P.Bennema,G.J.Hoijtink	Mol.Phys. 2, 431 (1959)
34.	G.J.Hoijtink,van der Meij	Z.phys.Chem.N.F. 20,1 (1959)
35.	M.W. Tamele	Disc.Farad.Soc. 8, 270 (1950)
36.	C.F.Holm,G.C.Bailey, A.Clark	J.Phys.Chem. 63,129 (1959)
37.	R.L.Richardson,S.W.Benson	J.Phys.Chem. 61,405 (1957)
38.	Y.Trambouze,L.de Morgues, M. Perrin	J.Chim.Phys. 51,723 (1954)
39.	M.R. Basila	J.Phys.Chem. 66,2223 (1962)
40.	H. Delfs	Dissertation Tübingen 1963
41.	H.P. Leftin	J.Phys.Chem. 64,1714 (1960)
42.	H.P.Leftin,W.K.Hall	J.Phys.Chem. 66,1457 (1962)
43.	A. Carnington F. Dravnieks	J.Chem.Soc. 1959, 947

L e b e n s l a u f

Am 14. Oktober 1934 wurde ich als erstes Kind des Oberstudienrats Dr. Walther Schlichenmaier und seiner Frau Johanna, geb. Lachenmann, in Friedrichshafen geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Rottweil a.N. von Herbst 1941 bis Frühjahr 1945 . Nach Kriegsende wurde ich Schüler der Schule Schloß Salem, die ich im Frühjahr 1953 mit dem humanistischen Abitur verließ.

Anschließend begann ich im Sommersemester 1953 das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Im Wintersemester 1955/56 legte ich die Diplomvorprüfung ab, der Anfang Juni 1959 die mündliche Diplomhauptprüfung folgte. Die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Kortüm am Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen ausgeführte Diplomarbeit schloß ich zu Beginn des Jahres 1962 ab. Seither arbeitete ich im gleichen Institut an der vorliegenden Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Dres.:

K.Brodersen (Analytische Chemie), A.Butenandt (Physiologische Chemie), H.Hellmann (Organische Chemie), H.Hölder (Regionale Geologie), A.Knappwost (Physikalische Chemie), G.Kortüm (Physikalische Chemie), W.Kossel (Physik), G.Möllenstedt (Angewandte Physik), R.Mühleisen (Experimentalphysik), E.Müller (Organische Chemie), W.Rüdorff (Anorg. Chemie), O.Schindewolf (Paläontologie), R.Schönenberg (Allg.Geologie), H.Schüler (Molekülphysik), W.Schweizer (Mathematik), K.Spangenberg (Mineralogie), G.Wagner (Regionale Geologie und Exkursionen) und G.Wittig (Experimentalchemie).